

# Contribution à l'étude physico-chimique de quelques colloïdes hydrophiles

## THÈSE

pour obtenir le grade d'Etat de  
PHARMACIEN SUPERIEUR  
(SECTION DES SCIENCES PHYSICO-CHIMIQUES)

*Présentée et soutenue*

le octobre 1936

PAR

7 NOV. 1936

**M<sup>me</sup> BOUTARIC**

née **ROY Andrée-Marie-Madeleine**

Dijon, le 30 novembre 1900

devant la Commission d'examen :

MM. PASTUREAU.. *Président ;*

DOURIS . . . . } *Examineurs.*

LASSEUR . . . . }

RODEZ

Imprimerie GEORGES SUBERVIE

21, Rue de l'Embergue, 21



**CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE  
DE QUELQUES COLLOIDES HYDROPHILES**



# Contribution à l'étude physico-chimique de quelques colloïdes hydrophiles

---

## THÈSE

pour obtenir le grade d'Etat de  
PHARMACIEN SUPERIEUR  
(SECTION DES SCIENCES PHYSICO-CHIMIQUES)

*Présentée et soutenue*

le octobre 1936

PAR

**M<sup>me</sup> BOUTARIC**

née **ROY Andrée-Marie-Madeleine**

Dijon, le 30 novembre 1900

devant la Commission d'examen :

MM. PASTUREAU.. *Président ;*  
DOURIS .. .. } *Examineurs.*  
LASSEUR .. .. }

RODEZ

Imprimerie GEORGES SUBERVIE

21, Rue de l'Embergue, 21



**PERSONNEL ENSEIGNANT**

**Doyen :**

M. PASTUREAU, O. ✱, I. ☞, +

**Assesseur :**

M. LASSEUR, ✱, I. ☞, ☞.

**Professeurs :**

|                             |                      |
|-----------------------------|----------------------|
| MM. DOURIS, I. ☞, ☞, +..... | Toxicologie.         |
| PASTUREAU, O. ✱, I. ☞, +    | Pharmacie chimique.  |
| SEYOT, ✱, ☞, I. ☞, ☞, +.    | Histoire naturelle.  |
| LASSEUR, ✱, I. ☞, ☞ .....   | Microbiologie        |
| N... ..                     | Matière médicale.    |
| N... ..                     | Chimie organique.    |
| N... ..                     | Pharmacie galénique. |

**Agrégé libre :**

M. GIRARDET, ✱, I. ☞ .....

Chimie et Toxicologie.

**Chargés de cours magistraux :**

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| M. MEUNIER .....    | Pharmacie galénique. |
| Mlle FRANÇOIS ..... | Matière médicale.    |

**Chargés de cours :**

|                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| MM. VERNIER, I. ☞ .....  | Zoologie.         |
| CORDEBARD, ☞, I. ☞ ..... | Analyse chimique. |
| DONZELOT .....           | Physique.         |
| MARCHAL .....            | Hydrologie.       |

**Chefs de travaux :**

|                                  |                                         |
|----------------------------------|-----------------------------------------|
| MM. VERNIER, I. ☞ .....          | Microbiologie et Parasito-<br>glo.      |
| CORDEBARD, ☞, I. ☞ .....         | Chimie et Analyse chimique              |
| DONZELOT (Chargé de travaux) ..  | Micrographie.                           |
| STEIMETZ, I. ☞ .....             | Physique.                               |
| RICHARD (chargé de travaux) .... | Pharmacie.                              |
| PY (chargé de travaux) .....     | Chimie bioologique et Toxi-<br>cologie. |

**Secrétariat :**

M. TRIBOLET, I. ☞ .....

Secrétaire.

**Doyens honoraires :**

|                                    |                                       |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| MM. BRUNTZ, O. ✱, I. ☞, O. ☞, +, + | Recteur de l'Université de<br>Nancy.  |
| SEYOT, ✱, ☞, I. ☞, ☞, + ...        | Professeur d'Histoire natu-<br>relle. |

**Professeurs honoraires :**

|                                    |
|------------------------------------|
| MM. GRELOT, ✱, I. ☞, ☞.            |
| BRUNTZ, O. ✱, ☞, I. ☞, O. ☞, +, +. |

*La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.*



À Monsieur le Professeur CHARLES ACHARD,  
Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine,

*Qui a bien voulu si souvent s'intéresser  
à nos recherches.*

*Hommage de très respectueuse reconnaissance.*

À MES MAÎTRES,  
Monsieur le Doyen PASTUREAU,  
MM. les Professeurs DOURIS et LASSEUR,

*Dont le haut enseignement à la Faculté de  
Pharmacie de Nancy a été pour nous une  
initiation si précieuse à notre activité scienti-  
fique et dont nous avons reçu tant de mar-  
ques de bienveillance, nous adressons l'hom-  
mage de notre gratitude et de notre respec-  
tueux dévouement.*



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## INTRODUCTION

*Les substances colloïdales interviennent pour une très grande part, soit à l'état de sol, soit à l'état de gel, dans la constitution des liquides humoraux et des tissus des êtres vivants. Celles qu'on trouve ainsi chez les êtres vivants, animaux ou végétaux, appartiennent à la catégorie désignée, suivant les auteurs, sous les noms de colloïdes vrais, de colloïdes hydrophiles, etc. Leur constitution est encore très controversée. Certains auteurs, notamment Jacques Loeb (1) et Auguste Lumière (2), les considèrent comme existant dans les sols et les gels à l'état de molécules élémentaires, se distinguant seulement par leur masse et leur structure complexe des molécules relatives aux substances ordinaires, la plupart d'entre elles devant d'ailleurs, d'après Loeb, être regardées comme des électrolytes amphotères, susceptibles de se combiner, suivant le coefficient  $pH$  du milieu, soit avec les acides, soit avec les bases. Pour d'autres physico-chimistes, notamment pour Kruyt (3), les colloïdes hydrophiles d'origine naturelle existeraient dans les sols à*

---

(1) Jacques LOEB : *Les Protéines* ; Alcan, Paris, 1924 ; *La Théorie des phénomènes colloïdaux* ; Alcan, Paris, 1925.

(2) Auguste LUMIÈRE : *Colloïdes et Micelloïdes. Leur rôle en Biologie et en Médecine* ; Maloine, Paris, 1933.

(3) H.-R. KRUYT : *Les Colloïdes* ; Alcan, Paris, 1933.

*l'état de conglomérat de molécules, c'est-à-dire de micelles analogues à celles qu'on rencontre dans les hydrosols de synthèse.*

*Sans nous lier, dès le début de nos recherches, à aucun de ces points de vue, et en dehors de toute hypothèse préconçue, nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'appliquer à l'étude des solutions de colloïdes hydrophiles, un certain nombre de méthodes physico-chimiques encore peu utilisées dans les recherches de ce genre, et de montrer, sur des exemples particuliers, qu'elles sont susceptibles de fournir quelques résultats intéressants relativement à la variation des propriétés des solutions ou à la constitution des particules colloïdales en fonction de divers facteurs physico-chimiques.*

## PREMIERE PARTIE

---

### **PRINCIPE DE QUELQUES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES SUSCEPTIBLES D'ETRE UTILISEES POUR L'ETUDE DE COLLOIDES HYDROPHILES**

Dans cette première partie de notre Travail, nous exposerons brièvement le principe des méthodes générales qui ont été mises au point par M. le Professeur Boutaric et ses élèves, au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Dijon, et qui sont spécialement adaptées à l'étude des solutions de colloïdes hydrophiles. Comme, au cours de nos recherches, nous avons fait un constant usage de ces méthodes, nous avons pensé simplifier l'exposé de nos résultats, en indiquant tout d'abord les principes sur lesquels elles reposent et les techniques au moyen desquelles nous les avons mises en œuvre.



## Chapitre Premier

### METHODES PERMETTANT DE SUIVRE L'EVOLUTION D'UNE SOLUTION COLLOIDALE PAR DES MESURES DE VISCOSITE ET D'ABSORPTION LUMINEUSE

Les solutions colloïdales qui, comme l'avait indiqué Graham (1) dès ses premières recherches, sont le siège d'une évolution incessante, éprouvent des transformations au cours desquelles les granules grossissent, soit par accollement mutuel, soit par gonflement dans le solvant, soit par un processus plus complexe au cours duquel interviennent à la fois un accollement et un gonflement des granules. M. Boutaric (2) a montré qu'on pouvait obtenir d'intéressants renseignements sur la nature et le mécanisme de ces transformations à l'aide de mesures simultanées portant sur l'absorption lumineuse et la viscosité des solutions colloïdales.

La théorie repose sur le rapprochement de formules dues à Lord Rayleigh d'une part, et à Einstein d'autre part, qui permettent de relier le coef-

---

(1) GRAHAM : « Annales de Chimie et de Physique », 3<sup>e</sup> série, t. LXV, p. 129, 1862.

(2) BOUTARIC : « Bulletin de la Société Chimique de France », 4<sup>e</sup> série, t. 49, p. 389, 1931; C.R., t. 191, p. 1332, 1930.

ficient d'absorption lumineuse et la viscosité d'une suspension au nombre et au volume des particules.

### FORMULE DE LORD RAYLEIGH

Etant donné un milieu trouble formé de petites particules sphériques et sans couleur propre en suspension dans un fluide, Lord Rayleigh (1) a montré que le coefficient d'absorption lumineuse ou densité optique, relatif à une radiation monochromatique, peut s'exprimer par une relation de la forme :

$$h = A N v^2 \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 n_0^2}$$

N désignant le nombre des particules par unité de volume,  $v$  le volume des particules individuelles,  $n$  l'indice de la matière qui les constitue,  $n_0$  l'indice du fluide où elles sont en suspension et  $A$  une constante dépendant de la longueur d'onde de la radiation utilisée.

a) Lorsque, au cours de la transformation éprouvée par la solution colloïdale, les particules s'accroissent entre elles sans que le liquide dans lequel elles sont en suspension participe au phénomène, le volume d'une particule résultante peut être considéré comme égal à la somme des volumes des particules qui se sont réunies. L'indice de la matière qui constitue les particules n'étant pas modifié par la transformation, et le volume total des particules, égal à  $Nv$ , demeurant également

---

(1) J.-W. STRUTT (plus tard LORD RAYLEIGH) : « *Philosophical Magazine* », t. XLI, 1871, pp. 107 et 274 ; — LORD RAYLEIGH ; *Ibid.*, 5<sup>e</sup> série, t. XLVII, 1899, p. 375.

constant, on voit que le coefficient  $h$  est proportionnel à  $v$ , volume des particules individuelles, du moins tant que ce volume reste assez petit pour que la formule de Lord Rayleigh soit applicable.

b) Lorsque le nombre des particules demeure invariable et que celles-ci grossissent en fixant, par une sorte de gonflement, le liquide dans lequel elles sont en suspension, l'indice de la matière qui constitue les particules est modifié au fur et à mesure que se produit le grossissement. Par un calcul simple, basé sur l'application de la loi dite des mélanges à la variation d'indice qu'éprouve la matière des particules, on peut montrer que l'expression :

$$v \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2 n_0^2}$$

conserve une valeur invariable au cours du gonflement, en sorte que le coefficient  $h$  est encore proportionnel, à chaque instant, au volume moyen  $v$  des particules.

c) Bien entendu, les résultats précédents subsistent pour une évolution complexe mettant en jeu simultanément un accolement des particules et un gonflement de celles-ci par le solvant. Dans tous les cas, le coefficient  $h$  peut être considéré comme sensiblement proportionnel au volume moyen  $v$  des particules individuelles :

$$h = k v \quad (1)$$

FORMULE D'EINSTEIN.

Einstein (1) a montré que la viscosité  $\eta$  d'une suspension dépend, au contraire, non du volume individuel des particules, mais du volume total  $V$  qu'occupent les particules contenues dans l'unité de volume de la suspension. D'après la formule proposée par Einstein, on a, en désignant par  $\eta$  la viscosité de la suspension et par  $\eta_0$  celle du liquide utilisé comme solvant :

$$\eta = \eta_0 (1 + a V)$$

d'où :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = a V \quad (2)$$

$a$  désignant un coefficient qui, d'après Einstein, serait égal à 2,5 mais dont la valeur numérique n'intervient pas dans la théorie développée par M. Boutaric.

Il convient de remarquer que la formule d'Einstein n'a été établie par son auteur que pour des suspensions de faibles concentrations, dont les particules sont sphériques et rigides ; en toute rigueur elle ne convient que pour des suspensions infiniment diluées, rarement envisagées dans la pratique. Elle a fait l'objet de critiques très vives de la part de Jacques Duclaux (2), surtout en ce qui concerne la valeur numérique du coefficient  $a$  qui, suivant les cas, peut s'écarter considérablement de

---

(1) EINSTEIN : « Annalen der Physik », t. 19, p. 289, 1906, et KOLL. ZEIT, t. 27, p. 137, 1920.

(2) J. DUCLAUX : « Traité de Chimie Physique », tome I, fasc. II (*Viscosité*), p. II. 68, Hermann, 1934.

la valeur théorique 2,5 indiquée par Einstein et confirmée par Bancelin (1) pour des suspensions de résine mastic. Cependant, ainsi que nous venons de le faire remarquer, la valeur numérique du coefficient  $a$  n'intervient pas dans la théorie de M. Boutaric. Il semble légitime d'admettre que la formule d'Einstein ainsi généralisée, convient, tout au moins comme première approximation, pour traduire les résultats expérimentaux dans le cas des solutions peu concentrées. M. Boutaric (2) a étendu la théorie au cas où la relation entre la viscosité relative  $\eta/\eta_0$  et le volume total des molécules  $V$  est traduite par d'autres formules que celles d'Einstein, notamment par la formule d'Arrhénius et celle de Kunitz. Les résultats déduits de ces diverses formules ne diffèrent pas sensiblement dans le cas de solutions peu concentrées. Dans le cas des solutions concentrées, il semble préférable d'utiliser, pour relier le volume total des particules à la viscosité, la formule d'Arrhénius (3)

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = a V \quad (3)$$

Si dans la formule précédente on fait intervenir les logarithmes népériens, il est facile de voir qu'elle se relie directement pour les solutions étendues à la formule d'Einstein. On a, en effet :

---

(1) BANCELIN : « Comptes rendus de l'Académie des Sciences », t. 152, p. 1382, 1911.

(2) BOUTARIC : « Bulletin de la Société Chimique de France », 4<sup>e</sup> série, t. 49, p. 389, 1931.

(3) ARRHÉNIUS : « Biochem Journal », t. 11, p. 112, 1917.

$$\log_e \frac{\eta}{\eta^0} = \log_e \frac{\eta^0 + \eta - \eta^0}{\eta^0} = \log_e 1 + \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0}$$

Si  $\eta$  est peu différent de  $\eta^0$ , de manière que  $\eta - \eta^0 / \eta^0$  soit petit vis-à-vis de l'unité, l'expression du logarithme peut être développée en série en fonction de  $\eta - \eta^0 / \eta^0$ , le développement étant limité au premier terme, en sorte qu'on a très sensiblement :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta^0} = \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0}$$

L'équation (3) devient alors :

$$\frac{\eta - \eta^0}{\eta^0} = a V$$

ce qui permet de retrouver la formule d'Einstein. Nous prendrons donc dans le cas le plus général :

$$\log_e \frac{\eta}{\eta^0} = a V \quad (2 \text{ bis})$$

$a$  désignant un coefficient identique à celui qui intervient dans la formule d'Einstein, à laquelle se réduit la formule précédente quand  $\eta$  diffère peu de  $\eta^0$ . D'ailleurs la valeur de ce coefficient n'intervient pas dans les déductions ultérieures.

# COMPARAISON DES DEUX FORMULES.

Des relations (1) et (2), on tire :

$$\frac{1}{h} \left( \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0} \right) = \frac{a}{k} \cdot \frac{V}{v} \quad (4)$$

On voit que le quotient

$$\omega = \frac{1}{h} \left( \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0} \right) \quad (5)$$

est proportionnel au quotient  $V/v$  du volume total des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension par le volume d'une de ces particules, c'est-à-dire proportionnel au nombre des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension.

Dans le cas où  $\eta$  est très différent de  $\eta^0$ , la combinaison des formules (1) et (2 bis) donnera :

$$\frac{1}{h} \log_0 \frac{\eta}{\eta^0} = \frac{a}{k} \cdot \frac{V}{v} \quad (4 \text{ bis})$$

qui montre que l'expression

$$\frac{1}{h} \log_0 \frac{\eta}{\eta^0}$$

est proportionnelle au nombre des particules diffusantes contenues dans l'unité de volume de la suspension. On est ainsi conduit à adopter pour le facteur  $\omega$  l'expression (1) :

---

(1) Le logarithme népérien étant égal au produit du logarithme vulgaire par le coefficient 2,3, on aura donc à partir de ce logarithme vulgaire donné par les tables :

$$\omega = \frac{2,3}{h} \cdot \log_{10} \frac{\eta}{\eta^0}$$

$$\omega = \frac{1}{h} \log. \frac{\eta}{\eta_0} \quad (5 \text{ bis})$$

qui pour des solutions dont la viscosité  $\eta$  diffère peu de la viscosité  $\eta_0$  du solvant se réduit à la formule plus simple (5) et convient par suite dans tous les cas.

En résumé, la mesure du coefficient d'absorption lumineuse ou densité optique  $h$  relatif à une radiation de longueur d'onde déterminée, permet de suivre comment varie le volume moyen des particules individuelles au cours de l'évolution d'une solution colloïdale, tandis que l'étude de la viscosité relative  $\eta/\eta_0$  renseigne sur la variation du volume global des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, et que le quotient :

$$\omega = \frac{1}{h} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

ou dans le cas le plus général :

$$\omega = \frac{1}{h} \log. \frac{\eta}{\eta_0}$$

fait connaître la variation qu'éprouve au cours de l'évolution le nombre total  $N$  des particules contenues dans l'unité de volume.

#### SIGNIFICATION DU COEFFICIENT $\omega$ .

La théorie précédente conduit à cette conclusion que le coefficient  $\omega$  ne doit pas dépendre de la concentration de la solution colloïdale, à condition toutefois, ce qui n'est pas toujours réalisé, comme

nous le constaterons au cours de notre Travail, que la variation de la concentration n'entraîne pas de modifications dans la structure ou la grosseur des particules en suspension.

En effet, pour une suspension donnée, la densité optique  $h$ , aussi bien que la variation relative de viscosité  $\eta/\eta_0$  (ou  $\log \eta/\eta_0$  dans le cas de solutions concentrées) étant proportionnelles à la concentration de la suspension, on conçoit que leur quotient doit en être indépendant. Dans les conditions précisées, le facteur

$$\omega = \frac{1}{h} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

ou plus généralement :

$$\omega = \frac{1}{h} \log. \frac{\eta}{\eta_0}$$

apparaît ainsi comme caractérisant une propriété spécifique des granules mêmes de la suspension.

Il est facile d'en préciser la signification. La densité optique  $h$  proportionnelle au volume  $v$  des particules individuelles, l'est aussi à la concentration sous laquelle ces particules interviennent, c'est-à-dire à la masse  $m$  de ces particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, en sorte que l'on peut poser :

$$h = k m v$$

D'autre part, en désignant toujours par  $V$  le volume total des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension, on a :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = a V$$

Divisant membre à membre les relations précédentes on a :

$$\frac{1}{h} \cdot \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0} = \frac{a}{k} \cdot \frac{V}{v} \cdot \frac{1}{m}$$

le quotient  $V/v$  représentant le nombre  $N$  des particules contenues dans l'unité de volume de la suspension et  $m$  la masse de la matière colloïdale contenue dans ce même volume, on voit que l'expression

$$\omega = \frac{1}{h} \cdot \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0}$$

est proportionnelle à  $N/m$ , c'est-à-dire au nombre des particules que fournit, dans la solution envisagée, l'unité de masse du colloïde pris à l'état sec.

L'inverse du coefficient  $\omega$ , c'est-à-dire l'expression :

$$\mu = h \cdot \frac{\eta^0}{\eta - \eta^0}$$

est proportionnelle à  $m/N$ , c'est-à-dire à la masse de la matière colloïdale prise à l'état sec que contient en moyenne chaque particule. Les mêmes considérations s'appliquent au coefficient  $\omega$  défini par l'équation (5 bis).

#### QUELQUES APPLICATIONS ANTÉRIEURES DES CONSIDÉRATIONS PRÉCÉDENTES.

Mlle Madeleine Gautrot (1), au cours de recher-

---

(1) Madeleine GAUTROT : *Contribution à l'étude de la densité optique et de la viscosité du sérum sanguin et de quelques liquides organiques* ; Thèse, Faculté de Médecine et de Pharmacie, n° 178, Lyon, 1933.

ches effectuées au laboratoire de M. le Professeur Boutaric, a constaté sur des solutions aqueuses de gomme arabique, de gélatine et de dextrine, et sur une solution alcoolique de colophane, que le coefficient  $\omega$  reste sensiblement le même, quelle que soit la concentration de la substance colloïdale, à condition que cette concentration ne dépasse pas une certaine limite.

En ce qui concerne les solutions de gomme arabique, nous aurons l'occasion, au cours de ce travail, de compléter et de préciser les résultats de Mlle Madeleine Gautrot.

M. Boutaric a appliqué tout d'abord la méthode dont nous venons d'indiquer le principe à l'étude des transformations que le chauffage fait éprouver au sérum sanguin. A la suite d'un très bel ensemble de recherches portant sur la viscosité, l'absorption lumineuse et la polarisation de la lumière diffusée, M. Lecomte du Noüy (1) avait été amené à conclure que « tout se passe comme si les molécules du sérum se gonflaient par hydratation tout en restant à l'état de dispersion moléculaire. »

De son côté, M. Boutaric a reconnu que le chauffage pendant une heure à une température ne dépassant pas 60 à 62°, n'entraîne pas de variation sensible du coefficient  $\omega$  et par suite du nombre des particules présentes dans le sérum. A titre d'exemple, voici les moyennes des déterminations de  $h$ ,  $\eta/\eta_0$  et  $\omega$  faites sur six sérums de cheval,

---

(1) Le comte DU NOUY : « Annales de l'Institut Pasteur, t. 42, p. 742 ; t. 43, p. 749 ; t. 44, p. 109 ; t. 45, p. 251.

provenant d'animaux différents considérés comme sains :

| Sérum              | $h$   | $\eta$ | $\log_{10} \frac{\eta}{\eta_0}$ | $\omega = \frac{1}{h} \log \frac{\eta}{\eta_0}$ |
|--------------------|-------|--------|---------------------------------|-------------------------------------------------|
| Non chauffé ....   | 0,093 | 1,685  | 0,227                           | 5,61                                            |
| Chauffé 1 h. à 55° | 0,098 | 1,730  | 0,238                           | 5,58                                            |
| Chauffé 1 h. à 62° | 0,170 | 2,298  | 0,361                           | 4,88                                            |

On peut conclure des nombres précédents que les molécules de protéines gonflent par absorption d'eau, sans que leur nombre varie d'une manière sensible au cours des transformations que produit un chauffage peu prolongé (1).

Ces résultats ont permis de confirmer d'une manière très nette les conclusions formulées par M. Lecomte du Noüy à partir d'autres considérations théoriques.

Les mêmes déterminations faites sur des sérums de sujets atteints de diverses maladies, auxquelles ont procédé MM. les professeurs Ch. Achard et A. Boutaric(2), ont montré que le coefficient  $\omega$  pouvait prendre des valeurs très différentes de celle qui caractérise les sujets normaux, et que ce coefficient était susceptible d'éprouver par chauffage des variations notables. De même, l'étude des sérums

---

(1) Les valeurs de  $\omega$  indiquent cependant une légère diminution du nombre des particules contenues dans l'unité de volume du sérum résultant de l'accolement de quelques-unes de ces particules, lorsque la température du chauffage dépasse 60°.

(2) Ch. ACHARD et A. BOUTARIC : C.R., t. 192, p. 1611, 1931 ; — Ch. ACHARD, A. BOUTARIC et M. DOLADILHE, t. 193, p. 271, 1931 ; — Ch. ACHARD, A. BOUTARIC et A. ARCAND, t. 193, p. 309, 1931.

thérapeutiques (1) leur a permis de reconnaître que le coefficient  $\omega$  est toujours plus grand pour ces sérums que pour le sérum de cheval normal, mais que, comme pour le sérum de cheval normal, il ne varie pas sensiblement sous l'influence d'un chauffage peu prolongé.

Au cours d'autres recherches, ils ont eu l'occasion d'établir que les sérums de provenances les plus diverses et les suspensions préparées à partir des protéines séparées de ces sérums par M. Maurice Pieltre à l'aide de la méthode dite à l'acétone qu'il a mise au point, fournissent des valeurs voisines du coefficient  $\omega$ , d'où l'on peut déduire que les divers traitements que comporte la méthode à l'acétone n'altèrent pas l'intégrité des molécules protéiques (2).

Plus récemment, M. Ponthus (3), professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Lyon, a utilisé cette méthode pour suivre les transformations qu'éprouve la gélatine sous l'influence des radiations ultra-violettes.

#### DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES DE LA VISCOSITÉ ET DE LA DENSITÉ OPTIQUE.

Pour pouvoir calculer le facteur  $\omega$  d'une suspension, il faut mesurer d'une part la viscosité de cette suspension à une température bien déterminée,

---

(1) Ch. ACHARD, A. BOUTARIC et Mlle GAUTROT : C.R., t. 194, p. 2249, 1932.

(2) Ch. ACHARD et A. BOUTARIC : C.R., t. 195, p. 1196, 1932.

(3) M. PONTIUS : C.R., t. 196, p. 1248, 1933.

d'autre part sa densité optique pour une certaine longueur d'onde également bien déterminée.

Toutes nos mesures de viscosité ont été faites à l'aide de viscosimètres d'Ostwald ou de Baume-Vigneron, dans un thermostat dont la température était maintenue rigoureusement à 26°. L'écoulement était toujours assez lent pour qu'on puisse le considérer comme obéissant aux lois de Poiseuille.

Pour la détermination des densités optiques, nous avons utilisé : 1° le photomètre de Vernes, Bricq et Yvon qui permet d'apérer, au moyen d'écrans colorés, dans diverses régions du spectre, mais seulement sur des cuves d'un centimètre d'épaisseur 2° le spectrophotomètre de Jobin et Yvon, dans lequel la graduation de la lumière est obtenue par des phénomènes de polarisation qui permettent de déterminer le coefficient d'absorption pour n'importe quelle radiation du spectre et pour des épaisseurs de liquide atteignant jusqu'à 20 cm. La plupart de nos déterminations ont été faites au moyen du spectrophotomètre qui fournit une bien plus grande précision dans les mesures et qui, grâce à l'épaisseur considérable de liquide sur laquelle peuvent porter ces mesures, permet d'étudier des solutions beaucoup plus étendues que le photomètre de Vernes, Bricq et Yvon.

## Chapitre II.

### METHODES PERMETTANT DE SUIVRE L'EVOLUTION D'UNE SOLUTION COLLOIDALE PAR DES MESURES D'ADSORPTION

La méthode dont le principe a été exposé dans le chapitre précédent ne peut être utilisée avec quelque précision que sur des solutions colloïdales et sur des suspensions suffisamment concentrées pour que la viscosité relative par rapport au solvant d'une part, et la densité optique d'autre part, aient des valeurs assez élevées. Dans le cas de solutions étendues, les écarts de la viscosité et de la densité optique par rapport à la viscosité et à la densité optique de l'eau sont trop faibles pour pouvoir être mesurées avec quelque précision ; les erreurs relatives des mesures devenant alors considérables, il en est de même de celles commises dans le calcul du coefficient  $\omega$  qui perd ainsi toute signification.

#### MÉTHODE PERMETTANT DE DÉTERMINER LA SURFACE D'UN CORPS ADSORBANT

M. Boutaric a mis au point une méthode permettant de suivre l'évolution de particules de solutions aqueuses même très étendues, à

condition que la substance dissoute soit fortement tensio-active, c'est-à-dire abaisse notablement la tension superficielle de l'eau.

Cette méthode a été suggérée par une brève indication de M. Lecomte du Noüy contenue dans son ouvrage « Equilibres superficiels des solutions colloïdales » (1). M. Lecomte du Noüy a proposé pour déterminer la surface sur laquelle se produit l'adsorption dans les corps adsorbants, une méthode consistant à évaluer par tâtonnements la concentration d'une solution d'oléate de soude qui, agitée avec un poids constant du corps adsorbant, possède, après un temps de repos suffisant, une tension superficielle identique à celle de l'eau pure.

Connaissant la section de la molécule d'oléate, égale, d'après Lecomte du Noüy, à  $50,2 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> et le nombre des molécules contenues dans la solution pour laquelle la fixation est totale, une simple multiplication fournit la surface du corps adsorbant.

En mettant en œuvre cette méthode, sous la forme précédente, M. Boutaric a constaté qu'elle comporte des causes d'incertitude assez grandes. Il est en effet difficile de déterminer, avec quelque précision, la concentration la plus forte de la solution d'oléate pour laquelle la fixation par le corps adsorbant est totale, en sorte que la solution étant absolument débarrassée d'oléate, sa tension superficielle statique devient égale à celle de l'eau. D'une part, en effet, la tension superficielle de l'eau varie suivant la température à laquelle l'ex-

---

(1) Le Comte DE NOUY : *Equilibres superficiels des solutions colloïdales* ; Masson, éditeur, Paris, 1929.

périence est réalisée et il devient difficile, à quelque dixième de dyne près, d'affirmer que la solution privée d'oléate par adsorption sur le charbon possède bien la tension superficielle de l'eau. D'autre part, au voisinage de la limite, à des concentrations assez différentes de la solution d'oléate correspondent, après fixation par le corps adsorbant, des tensions superficielles qui présentent entre elles des écarts tout à fait de l'ordre des erreurs expérimentales.

Au cours des essais qu'il a effectués, M. Boutaric a constaté qu'on pouvait commettre dans l'évaluation de la concentration d'oléate de soude pour laquelle la fixation par le corps adsorbant est totale des erreurs de l'ordre de 25 pour 100. La même erreur se retrouve évidemment dans la surface du corps adsorbant qu'on se propose de déterminer puisque cette surface est proportionnelle à la quantité d'oléate fixée par le corps adsorbant.

Cependant la méthode était loin d'être dépourvue d'intérêt. Par une légère modification de la technique des expériences et de leur interprétation, M. Boutaric est parvenu à en augmenter notablement la précision. Comme les molécules d'oléate se fixent, ainsi que l'a établi M. Lecomte du Noüy, non seulement sur les particules du corps adsorbant introduit dans la solution, mais encore sur la surface des récipients de verre contenant la solution, ce qui introduit évidemment des causes d'erreur, il importe, au cours d'une série d'essais, de se placer dans des conditions où ces causes d'erreurs, qu'il est impossible de supprimer, resteront identiques et pourront s'éliminer dans la compa-

raison des expériences. Toutes les séries d'essais doivent donc être exécutées de manière identique et avec des récipients de verre, non seulement d'une propreté absolue (1), mais encore exactement semblables.

Dans des tubes identiques (bouchés à l'émeri) contenant tous le même volume d'une même solution d'oléate de concentration déterminée, on introduit des poids différents du corps adsorbant et on agite doucement pendant une heure, de manière à éviter toute formation de mousse. On verse ensuite les diverses solutions dans des cuves identiques où on les abandonne au repos pendant une heure au moins (dans toutes nos expériences ce laps de temps était de 2 heures). On détermine ensuite la tension superficielle statique par une méthode d'arrachement au moyen de l'excellent tensiomètre de M. Lecomte du Noüy.

La courbe représentant la variation de la tension superficielle statique  $y$  de ces diverses solutions en fonctions de la masse  $x$  du corps adsorbant introduit dans chaque solution est une courbe ascendante (fig. 1) dont l'ordonnée atteint une valeur limite pour une certaine masse  $\alpha$  de ce corps adsorbant. Cette valeur limite est égale à la tension superficielle  $y_0$  de l'eau à la température de l'expérience, qu'on peut déterminer chaque fois avec le tensiomètre utilisé pour les essais, de façon qu'une légère incertitude dans le calibrage de l'instrument n'ait aucune influence sur la comparaison des résultats. D'ailleurs si dans les essais on a

---

(1) Dans nos expériences, tous nos récipients de verre étaient chaque fois lavés à l'acide sulfurique bichromaté, rincés à l'eau et séchés à l'étuve.

opéré avec deux masses de corps adsorbant suffisantes pour fixer totalement l'oléate, les valeurs de la tension superficielle obtenues dans ces deux cas fournissent sans ambiguïté la valeur limite de la courbe C. Sur cette courbe, on peut relever l'abscisse  $\alpha$  pour laquelle la limite est atteinte.

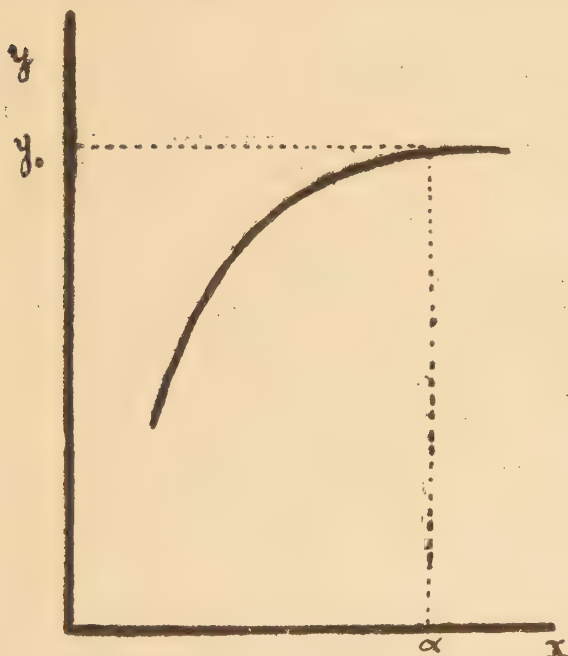


Fig. 1.

Cependant cette méthode graphique, pour simple qu'elle paraisse, est délicate à appliquer. Il est difficile de relever avec précision la valeur exacte de  $\alpha$  pour laquelle la tension superficielle limite est atteinte. Au voisinage de la limite de très faibles variations de cette tension, tout à fait de l'ordre

des erreurs expérimentales, peuvent introduire dans l'évaluation de  $\alpha$  des écarts notables.

On augmente beaucoup la précision des résultats en calculant la valeur de  $\alpha$  à partir de l'équation qui représente la variation de la tension superficielle  $y$  de la solution en fonction de la masse  $x$  du corps adsorbant. « Cette portion de courbe, indique M. Boutaric, se confond, du moins pour des tensions peu inférieures à la valeur limite (pratiquement supérieures à 69 dynes : cm), avec la branche ascendante de la courbe représentée par l'équation :

$$y = a x e^{-b x} \quad (1)$$

qui présente un maximum pour  $x = 1/b$ , en sorte que l'abscisse pour laquelle la courbe expérimentale atteint sa valeur limite peut être sensiblement confondue avec celle pour laquelle la courbe (1) présente son maximum.

« En prenant le logarithme des deux membres de l'équation (1), on obtient :

$$\log_{10} y - \log_{10} x = \text{constante} - \frac{b}{2,30} x.$$

« En portant en ordonnée les valeurs expérimentales de  $\log_{10} y - \log_{10} x$ , où  $x$  représente le poids de corps adsorbant et  $y$  la tension superficielle, et en abscisses les valeurs de  $x$ , on constate qu'effectivement, à condition de n'utiliser que des valeurs de  $y$  supérieures à 69 dynes : cm, les points représentatifs se placent sensiblement sur une droite (D), dont il est facile de relever le coefficient angulaire  $m$ . La valeur  $\alpha = 1/b$  qui donne le poids du

corps adsorbant pour lequel la tension superficielle atteint sa valeur limite, est égale à  $1/2,30$  m. La droite (D), qui est très bien déterminée, fournit le coefficient angulaire  $m$  avec une erreur souvent inférieure à  $1/10$ , ce qui permet de calculer la surface du corps adsorbant avec une précision du même ordre (1). »

Nous avons déterminé par cette méthode la surface spécifique d'un charbon très adsorbant, absolument dépourvu de cendres (charbon animal Merck), au moyen duquel ont été faites toutes les expériences d'adsorption rapportées dans ce travail.

#### MÉTHODE PERMETTANT DE DÉTERMINER LA SURFACE DES MOLÉCULES DISSOUTES.

La surface spécifique d'un corps adsorbant, par exemple de charbon en poudre, une fois connue, la même méthode permet d'évaluer la surface totale suivant laquelle se fixe une masse déterminée de notre substance dissoute, à condition, bien entendu, que cette substance soit tensio-active. Il suffit d'en préparer une solution de concentration connue et de déterminer par la même méthode que précédemment la plus petite masse  $A$  du charbon considéré qui fixe la totalité de la substance dissoute ; connaissant la surface spécifique  $\sigma$  du charbon à partir des expériences faites sur l'oléate, on peut en déduire que la masse du corps dissous dans la solution considérée se fixe sur le charbon suivant une surface totale égale à  $A \sigma$ , ce qui four-

---

(1) BOUTARIC et GUÉRIN : *Soixante-septième Congrès des Sociétés savantes*, 1934, p. 209.

nit immédiatement la surface suivant laquelle se fixe sur le charbon l'unité de masse du corps dissous. On connaît ainsi la somme des sections des molécules du corps dissous considéré, suivant lesquelles ces molécules se fixent sur le corps adsorbant. On peut alors suivre d'une manière simple les variations de cette surface au cours de transformations, polymérisation ou dislocation, éprouvées par les molécules du corps dissous.

Dans bien des cas, il est inutile de calculer en valeur absolue la surface de fixation des molécules, c'est-à-dire de faire intervenir la valeur  $\sigma$  représentant la surface spécifique du corps adsorbant. Il suffit de déterminer la masse  $a$  du corps adsorbant qui fixe dans des conditions déterminées l'unité de masse de la substance dissoute (par exemple un milligramme). La surface totale suivant laquelle se fixent sur le corps adsorbant les molécules fournies par un milligramme de la substance dissoute peut être considérée, toute autre chose égale, comme proportionnelle à  $a$ . Si les molécules en chaîne de la substance se polymérisent par un processus qui augmente leur longueur, comme les molécules se fixent sur le corps adsorbant par l'une des extrémités de leur chaîne, on conçoit qu'une polymérisation se traduira par une diminution de la masse  $a$  du corps adsorbant nécessaire pour fixer l'unité de masse de la substance dissoute ; une dislocation des mêmes chaînes entraînera au contraire une augmentation correspondante de  $a$ . La masse  $a$  de corps adsorbant nécessaire pour fixer l'unité de masse de la substance dissoute, apparaît ainsi comme proportionnelle au nombre des particules (molécules ou micelles) fournies par

l'unité de masse de la substance dissoute. Sous une autre forme, le degré de polymérisation dans la solution de la substance considérée est inversement proportionnel à  $a$ .



## DEUXIEME PARTIE

### ETUDE DES SOLUTIONS DE GOMME ARABIQUE

Nous nous sommes proposé d'étudier les transformations d'ordre physico chimique qu'éprouvent les solutions de gomme arabique sous l'influence de la dilution, de l'ébullition, de la température, du temps, de l'addition d'alcool et de quelques électrolytes. Toutes les solutions de gomme arabique ont été préparées à froid à partir d'un même échantillon de gomme arabique pulvérisée (gomme arabique du Sénégal, dont nous nous étions procuré une quantité importante) contenant un poids de cendre égal à 2,5 pour 100. La solution était filtrée sur un tissu de fil fin puis centrifugée à 5.000 tours par minute pendant une demi-heure. On obtenait ainsi des solutions parfaitement limpides, de teinte légèrement ambrée. Les transformations éprouvées par ces solutions sous l'influence des divers facteurs que nous avons indiqués ont été suivies par des mesures de viscosité  $\eta$  à la température de 26°, de densité optique  $h$  pour une longueur d'onde déterminée, les valeurs de  $\eta$  et de  $h$  ainsi obtenues permettant de calculer le coefficient  $\omega$  égal à  $1/h \log_e \eta/\eta_0$  lié au nombre de particules que fournit dans la solution un gramme de la substance dissoute prise à l'état sec ( $\eta_0$  désignant la viscosité du solvant, ici l'eau).

La viscosité  $\eta$  a été mesurée à 26° au moyen du viscosimètre Beaume-Vigneron ; la densité optique  $h$  a été mesurée pour la longueur d'onde  $\lambda = 540 \text{ m}\mu$  au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon en utilisant des cuves de 20, 10, 5 et 1 cm d'épaisseur, suivant la concentration on pouvait ainsi obtenir des mesures précises de densité optique, même pour de très faibles concentrations de la solution de gomme arabique.

## Chapitre Premier.

### INFLUENCE DE LA DILUTION

A partir d'une solution initiale de concentration  $C_0 = 8g\ 53$  pour  $100\ cm^3$  de solution, nous avons préparé par dilutions successives avec un volume égal d'eau des solutions de concentration  $C_0/2$ ,  $C_0/4$ ,  $C_0/8$ ,  $C_0/16$ . Le tableau suivant donne pour ces diverses solutions les valeurs de  $\eta/\eta_0$  à  $26^\circ$ , de  $h$ , du coefficient  $\omega = 1/h \log_e \eta/\eta_0$  et des produits  $l \times \log_e \eta/\eta_0$  et  $lh$ , où  $l$  désigne la dilution de la solution initiale.

TABLEAU I.

| Concen-<br>tration | $\frac{\eta}{\eta_0}$ | $\log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ | $h$   | $\omega$ | $l \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ | $lh$  |
|--------------------|-----------------------|------------------------------|-------|----------|--------------------------------|-------|
| 1                  | 8,73                  | 2,164                        | 0,140 | 15,45    | 2,164                          | 0,140 |
| 0,5                | 4,48                  | 1,497                        | 0,074 | 20,22    | 2,994                          | 0,148 |
| 0,25               | 2,64                  | 0,968                        | 0,039 | 24,82    | 3,872                          | 0,156 |
| 0,125              | 1,84                  | 0,609                        | 0,021 | 29,00    | 4,872                          | 0,168 |
| 0,0625             | 1,49                  | 0,398                        | 0,014 | 28,42    | 6,368                          | 0,224 |

D'après la formule d'Arrhénius l'expression  $\log_e \eta/\eta_0$  doit être proportionnelle au volume total qu'occupent les particules dans la solution. Cette expression diminue moins vite que la concentration, comme le montrent les nombres de l'avant-

dernière colonne du tableau contenant le produit  $l \times \log_e \eta/\eta_0$  : ces nombres augmentent régulièrement avec la dilution, ce qui tend à indiquer que le volume total occupé par les particules fournies par une même masse de gomme arabique va en croissant avec la dilution.

La densité optique  $h$  diminue également moins vite que la concentration, le produit  $lh$  allant constamment en croissant avec la dilution. Ceci montre tout d'abord que la loi de Beer, d'après laquelle le pouvoir absorbant d'une solution pour une radiation déterminée est proportionnel à la concentration, ne s'applique pas aux solutions de gomme arabique. Il faut en conclure que la dilution entraîne une modification importante dans la structure de ces solutions.

Le coefficient  $\omega = 1/h \log_e \eta/\eta_0$  croît régulièrement avec la dilution. Cette expression apparaissant comme liée au nombre des particules que fournit un gramme de la matière dissoute prise à l'état sec, il faut en conclure qu'à mesure que la dilution croît, le nombre de ces particules va en augmentant par une sorte de dislocation croissante des particules initiales. Cependant les variations de  $\omega$  sont relativement faibles, puisque pour une dilution de 1 à 16,  $\omega$  varie seulement du simple au double et ces variations semblent s'atténuer à mesure que croît la dilution, ce qui paraît indiquer que pour une dilution suffisante les particules tendent vers une limite stable.

En résumé, si on désigne par  $l$  le volume de solution contenant une même masse de gomme arabique, les mesures précédentes relatives à l'influence de la dilution montrent : 1° que le produit  $lh$  va en

croissant avec  $l$ , d'où l'on peut conclure, en s'appuyant sur la formule de Lord Rayleigh, que le volume des particules individuelles de gomme arabique va en augmentant avec la dilution ; 2° que le produit  $l \log_e \eta/\eta_0$  va également en croissant avec  $l$ , d'où l'on peut conclure, d'après la formule d'Arrhénius, que le volume total occupé par les particules que fournit une masse déterminée de gomme arabique augmente avec la dilution ; 3° que le coefficient  $\omega$  va en croissant avec  $l$ , d'où l'on peut conclure que le nombre des particules fournies par une même masse de gomme arabique augmente avec la dilution.

Ainsi lorsqu'on fait croître la dilution d'une solution déterminée de gomme arabique, le nombre des particules qu'elle contient, de même que la grosseur moyenne de ces particules, vont en augmentant, ce qui semble pouvoir s'interpréter par une dislocation et une hydratation croissante des particules.



## Chapitre II

### EVOLUTION D'UNE SOLUTION DE GOMME ARABIQUE EN FONCTION DU TEMPS.

Les faits constatés dans le chapitre précédent établissent que les hydrosols de gomme arabique ne se comportent pas, lorsqu'on les dilue, comme le feraient des solutions moléculaires ordinaires, la dilution entraînant des modifications dans la structure des particules en suspension, ce qui rapproche à cet égard les solutions de gomme arabique des hydrosols de colloïdes hydrophobes si sensibles à toutes les modifications du milieu extérieur. Il est intéressant de rechercher si les solutions de gomme arabique ne posséderaient pas également la propriété d'évoluer lentement en fonction du temps que Graham constata dès ses premières recherches sur les solutions colloïdales de synthèse et qui est très souvent regardée comme une propriété caractéristique de ces solutions.

#### EVOLUTION D'UN HYDROSOL DE GOMME ARABIQUE A 0°

L'hydrosol a été maintenu à la température de 0° dans la chambre froide d'un frigidaire. A intervalles

de temps réguliers on a déterminé la viscosité à 26°, la densité optique et le coefficient  $\omega$  de prélèvements faits sur ces hydrosols. Les tableaux II et III donnent les résultats obtenus au cours de deux séries de mesures.

TABLEAU II.

*Sol contenant 8 g. 53 de gomme arabique  
pour 100 cm<sup>3</sup> de solution.*

| Temps  | $\eta$<br>—<br>$\eta$ | log. $\frac{\eta}{\eta_0}$ | h     | $\omega$ |
|--------|-----------------------|----------------------------|-------|----------|
| 0 jour | 8,50                  | 2,137                      | 0,121 | 17,66    |
| 1 »    | 8,50                  | 2,137                      | 0,121 | 17,66    |
| 3 »    | 8,50                  | 2,137                      | 0,121 | 17,66    |
| 8 »    | 8,39                  | 2,125                      | 0,129 | 16,47    |
| 11 »   | 8,85                  | 2,178                      | 0,138 | 15,78    |
| 15 »   | 10                    | 2,300                      | 0,157 | 14,65    |

TABLEAU III.

*Sol contenant 8 g 783 de gomme arabique  
pour 100 cm<sup>3</sup> de solution.*

| Temps  | $\eta$<br>—<br>$\eta$ | log. $\frac{\eta}{\eta_0}$ | h     | $\omega$ |
|--------|-----------------------|----------------------------|-------|----------|
| 0 jour | 8,11                  | 2,091                      | 0,166 | 12,59    |
| 4 »    | 7,92                  | 2,068                      | 0,181 | 11,42    |
| 8 »    | 8,44                  | 2,130                      | 0,183 | 11,63    |
| 12 »   | 9,20                  | 2,217                      | 0,186 | 11,91    |
| 16 »   | 10,31                 | 2,389                      | 0,205 | 11,65    |

Ces deux séries de mesures indiquent que le sol de gomme arabique maintenu à 0° est le siège d'une lente évolution : la viscosité après une légère diminution initiale suivie d'un minimum croît

ensuite progressivement, la densité optique croît d'abord très lentement, puis plus rapidement ; le coefficient  $\omega$  n'éprouve qu'une faible variation avec toutefois une légère tendance à diminuer.

Les hydrosols de gomme arabique constituant d'excellents milieux de culture pour un grand nombre de bactéries, il pouvait être intéressant de reprendre les expériences en présence d'antiseptiques empêchant tout développement de ces bactéries. Nous avons essayé à cet effet l'influence à faible dose de quinosol, antiseptique utilisé pour la conservation des sérums et qui ne semble pas exercer d'action chimique directe sur la gomme arabique. En présence de cet antiseptique à la dose de 1 g. par litre, l'hydrosol de gomme arabique conservé à 0° n'éprouve plus qu'une légère variation au cours des premiers jours qui ont suivi la préparation, comme le montrent les nombres du tableau IV, relatif à l'hydrosol à 8 g 783 de gomme arabique pour 100 cm<sup>3</sup> de solution étudié dans le tableau III.

TABLEAU IV

*Sol à 8 g 783 de gomme arabique  
pour 100 cm<sup>3</sup> de solution  
additionné d'un pour mille de quinosol.*

| Temps  | $\eta$<br>—<br>$\eta^\circ$<br>— | $\log. \frac{\eta}{\eta^\circ}$<br>— | $h$<br>— | $\omega$<br>— |
|--------|----------------------------------|--------------------------------------|----------|---------------|
| 0 jour | 8,11                             | 2,090                                | 0,166    | 12,59         |
| 4 »    | 8,50                             | 2,137                                | 0,178    | 12,00         |
| 8 »    | 8,53                             | 2,141                                | 0,178    | 12,03         |
| 12 »   | 8,53                             | 2,141                                | 0,178    | 12,03         |
| 16 »   | 8,53                             | 2,141                                | 0,178    | 12,03         |
| 22 »   | 8,50                             | 2,137                                | 0,180    | 11,87         |

Ainsi, après une évolution de courte durée entraînant un accroissement de volume des particules qui résulte sans doute à la fois d'un gonflement des particules se poursuivant lentement pendant un certain laps de temps et d'un accollement entre elles de quelques unes de ces particules, la solution acquiert un état stable qu'elle conserve pendant un temps considérable.

## EVOLUTION D'UNE SOLUTION DE GOMME ARABIQUE

### A DIVERSES TEMPÉRATURES.

Nous avons suivi, toujours par la même méthode, l'évolution qu'éprouve un hydrosol de gomme arabique en fonction du temps à diverses températures : 0° (solution A) ; 16° (solution B) ; 26° (solution C) ; 36° (solution D). Les échantillons étaient maintenus pendant toute la durée des expériences aux températures indiquées, des prélèvements étant effectués à des intervalles réguliers pour les mesures de viscosité et de densité optique. Pour mettre les hydrosols à l'abri de toute contamination bactérienne pendant la longue durée des essais, on leur avait ajouté du quinosol à la dose de 1 g par litre.

Le sol étudié contenait 7 g 875 de gomme arabique pour 100 cm<sup>3</sup> de solution.

Les résultats des mesures sont consignés dans les tableaux V et VI.

TABLEAU V.

Variation de la viscosité relative  $\eta/\eta^0$   
 et de  $\log. \eta/\eta^0$  en fonction du temps  
 pour des sols conservés à diverses températures.

| t      | A      |         |        | B      |         |        | C      |         |        | D      |         |        |
|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|
|        | $\eta$ | $\log.$ | $\eta$ | $\eta$ | $\log.$ | $\eta$ | $\eta$ | $\log.$ | $\eta$ | $\eta$ | $\log.$ | $\eta$ |
| 0 jour | 0,68   | 1,897   | 0,68   | —      | —       | —      | 0,68   | 1,897   | 0,68   | —      | —       | 1,397  |
| 1 »    | 0,68   | 1,897   | 0,68   | —      | —       | —      | 0,67   | 1,895   | 0,62   | —      | —       | 1,886  |
| 4 »    | 0,62   | 1,888   | 0,57   | —      | —       | —      | 0,57   | 1,879   | 0,43   | —      | —       | 1,858  |
| 8 »    | 0,62   | 1,888   | 0,57   | —      | —       | —      | 0,48   | 1,865   | 0,43   | —      | —       | 1,858  |
| 15 »   | 0,62   | 1,888   | 0,48   | —      | —       | —      | 0,43   | 1,858   | 0,27   | —      | —       | 1,833  |
| 21 »   | 0,62   | 1,888   | 0,48   | —      | —       | —      | 0,43   | 1,858   | 0,27   | —      | —       | 1,833  |

TABLEAU VI

*Variation de la densité optique  $h$  et du coefficient  $\omega = 1/h \log. \eta/\eta^0$  en fonction du temps pour des sols conservés à diverses températures.*

| t      | A     |          | B     |          | C     |          | D     |          |
|--------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
|        | $h$   | $\omega$ | $h$   | $\omega$ | $h$   | $\omega$ | $h$   | $\omega$ |
| 0      | 0,068 | 27,89    | 0,068 | 27,89    | 0,068 | 27,89    | 0,068 | 27,89    |
| 1 jour | 0,111 | 17,09    | 0,115 | 16,49    | 0,129 | 14,69    | 0,138 | 13,66    |
| 4 »    | 0,111 | 17,00    | 0,116 | 16,11    | 0,178 | 10,55    | 0,517 | 3,59     |
| 8 »    | 0,118 | 17,00    | 0,119 | 15,78    | 0,231 | 8,07     | 0,715 | 2,59     |
| 15 »   | 0,118 | 17,00    | 0,147 | 12,69    | 0,318 | 5,84     | 0,865 | 2,11     |
| 21 »   | 0,118 | 17,00    | 0,162 | 11,50    | 0,352 | 5,28     | 0,955 | 1,91     |

Les nombres rapportés dans les tableaux V et VI révèlent une évolution très nette des solutions de gomme arabique en fonction du temps se traduisant : 1° par une diminution de la viscosité ; 2° par une augmentation de la densité optique ; 3° par une diminution du coefficient  $\omega$ . Cette évolution peut s'interpréter par un accolement des particules en suspension entraînant un grossissement des particules individuelles, une diminution de leur nombre et une diminution du volume total occupé par ces particules. Dans tous les cas l'évolution s'effectue d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

EVOLUTION D'UNE SOLUTION DE GOMME ARABIQUE A 100°. — Sous l'influence de l'ébullition, une solution de gomme arabique est le siège d'une hydro-

lyse qui lui communique la propriété de réduire la liqueur de Fehling (1). Les variations d'ordre physico-chimique qu'elle éprouve ne sont pas moins importantes, comme le montrent les mesures de viscosité, de densité optique et de tension superficielle auxquelles nous avons procédé. En réalité, pour éviter les altérations qui se produisent au contact des parois des ballons lors d'une ébullition à feu nu, nous avons chauffé la solution colloïdale dans un bain-marie maintenu à 100°.

1. *Variation de la viscosité, de la densité optique et du coefficient  $\omega$ .*

La viscosité était mesurée à 26° et la densité optique pour  $\lambda=540$  m $\mu$  à la température du laboratoire. Le tableau VII donne les valeurs de  $\eta/\eta_0$ , de  $\log. \eta/\eta_0$ , de  $h$  et de  $\omega = 1/h \log. \eta/\eta_0$ , après diverses durées de chauffage à 100° pour un sol contenant 8 g 53 de gomme arabique dans 100 cm<sup>3</sup> de solution.

TABLEAU VII

| Durée<br>de<br>chauffage | $\frac{\eta}{\eta_0}$ | $\log. \frac{\eta}{\eta_0}$ | $h$   | $\omega$ |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|-------|----------|
| 0 heure                  | 8,50                  | 2,137                       | 0,125 | 17,09    |
| 1 »                      | 8,16                  | 2,098                       | 0,292 | 7,18     |
| 2 »                      | 7,70                  | 2,038                       | 0,314 | 6,49     |
| 3 »                      | 7,58                  | 2,024                       | 0,330 | 6,13     |
| 4 »                      | 7,24                  | 1,978                       | 0,336 | 5,88     |
| 6 »                      | 6,89                  | 1,925                       | 0,360 | 5,34     |
| 8 »                      | 6,78                  | 1,911                       | 0,370 | 5,16     |
| 10 »                     | 6,55                  | 1,877                       | 0,412 | 4,55     |

(1) AMY : « Bulletin de la Société de Chimie Biologique », t. 10, 1928, p. 1079.

La viscosité diminue progressivement à mesure que croît la durée de chauffage (1), ce qu'on peut interpréter d'après la formule d'Arrhénius par une diminution du volume total des particules dispersées. La densité optique au contraire augmente d'une manière notable, tandis que le facteur  $\omega$  diminue progressivement. On peut en conclure que le nombre des particules de gomme arabique par unité de volume va lui-même en diminuant. Tous ces résultats s'interprètent bien en admettant qu'au cours du chauffage : 1° les particules en suspension s'agglomèrent, ce qui entraîne une diminution de leur nombre et un accroissement du volume de chacune d'elles ; 2° le volume total des particules diminue, la condensation de  $n$  particules en une seule entraînant une légère contraction. Si l'on admet avec Kruyt (2) qu'une particule est constituée par un noyau de gomme arabique sur lequel adhère fortement une première assise de molécules dipolaires d'eau (couche concrète) entourée de molécules d'eau, dont les dipôles sont de moins en moins orientés à mesure qu'on s'éloigne de la particule (couche diffuse), on conçoit que le volume total qu'occupe la couche concrète aussi bien que la couche diffuse pour  $n$  particules élémentaires, soit supérieur à celui qu'occupent cette couche concrète et cette couche diffuse pour la particule à laquelle

---

(1) Ce résultat s'accorde avec une observation de Beam d'après laquelle la viscosité d'un hydrosol de gomme arabique préparé à froid est plus forte que celle d'un hydrosol préparé à chaud (Voir KOPACZEWSKI : « Traité de Biocolloïdologie », t. II, fasc. I, p. 174, 1934).

(2) KRUYT : *Les Colloïdes*, Alcan, Paris ; 1933 ; p. 234.

donne lieu l'agglomération des  $n$  particules élémentaires (1).

## 2. Variation des tensions superficielles.

Les mesures de tension superficielle conduisent à des conclusions analogues. Au moyen du tensiomètre de Lecomte du Noüy nous avons suivi en fonction du temps à la température de  $17^{\circ}$  la tension superficielle :  $1^{\circ}$  du sol n'ayant subi aucune ébullition (A) ;  $2^{\circ}$  du sol porté à l'ébullition pendant une heure (B) ;  $3^{\circ}$  du sol porté à l'ébullition pendant 8 heures (C). Les résultats des mesures sont rapportés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

| Temps     | Echantillon A | Echantillon B | Echantillon C |
|-----------|---------------|---------------|---------------|
| —         | —             | —             | —             |
| 5 minutes | 74,5          | 73,7          | 71,8          |
| 10 —      | 74            | 72,2          | 69,6          |
| 30 —      | 72            | 68,2          | 66            |
| 1 heure   | 70,5          | 66            | 64,2          |
| 2 —       | 69,5          | 64            | 63,3          |
| 3 —       | 69            | 63,4          | 63            |
| 4 —       | 68,8          | 63,3          | 62,5          |

Ces mesures montrent :  $1^{\circ}$  que la gomme arabique abaisse la tension superficielle de l'eau, l'abaissement fourni par une solution donnée allant en

---

(1) Il resterait à voir si le volume des particules qui intervient pour interpréter la viscosité est celui du noyau entouré de la seule couche concrète, ou s'il faut faire intervenir à la fois la couche concrète et la couche diffuse. C'est ce que permettent de préciser les expériences faites après addition d'alcool.

croissant en fonction du temps pour tendre vers une limite, comme c'est le cas avec la plupart des solutions de colloïdes hydropiles ; 2° que la transformation éprouvée par la solution au cours de l'ébullition augmente l'abaissement de tension superficielle produit par la gomme arabique.

### CONCLUSION.

Ainsi que nous l'avons mentionné tout au début de ce Travail, on a été amené quelques fois à diviser les colloïdes en colloïdes micellaires, dans lesquels les particules en suspension dans les sols seraient formées par un conglomerat de molécules, et en colloïdes moléculaires, dans lesquels les particules du sol seraient de véritables molécules différant uniquement des molécules des cristalloïdes usuels par leur masse élevée et leur structure complexe. La gomme arabique a été souvent considérée comme faisant partie des colloïdes moléculaires. Nos expériences montrent qu'une telle conclusion ne semble pas pouvoir être maintenue. Si, en effet, les solutions de gomme arabique contenaient cette substance à l'état de molécules vraies, on ne concevrait pas que ces molécules puissent se modifier aussi facilement par simple dilution de la solution, par un chauffage peu énergique ou sous l'influence d'une évolution lente en fonction du temps se manifestant même aux températures ordinaires. Les résultats que nous avons obtenus s'accordent beaucoup mieux avec l'hypothèse d'un état micellaire de la gomme dans les solution aqueuses, la solution éprouvant en fonction du temps, et avec

une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée, une transformation complexe accompagnée d'un grossissement des micelles et d'une hydrolyse analogue à celle dont les sols d'hydrate ferrique sont le siège, qui a été souvent considérée depuis Grimaux comme l'un des mécanismes les plus importants de formation des micelles colloïdales (1).

---

(1) Voir, notamment, MALFITANO et CATOIRE : *Les composés micellaires selon la notion de complexité croissante en chimie* ; Herman, Paris, 1934.



### Chapitre III

#### INFLUENCE DE L'ALCOOL

Kruyt (1) a signalé antérieurement que sous l'influence de l'alcool les colloïdes hydrophiles, et notamment l'agar-agar et l'amidon, sont déshydratés et acquièrent les propriétés caractéristiques des colloïdes hydrophobes. Il nous a paru intéressant de suivre le phénomène dans le cas de la gomme arabique par des mesures de viscosité et de densité optique de manière à préciser l'influence de certains facteurs (concentration en alcool et en gomme arabique) sur le phénomène.

Le tableau IX donne les valeurs de la viscosité relative  $\eta/\eta_0$ , de la densité optique  $h$  et du coefficient  $\omega = 1/h \log_e \eta/\eta_0$  en fonction de la concentration en gomme arabique et en alcool. (2)

A partir d'un sol A contenant 9 g. 164 de gomme arabique pour 100 cm<sup>3</sup> de solution, nous avons préparé cinq séries de mélanges contenant, pour un volume total de 100 cm<sup>3</sup>, des volumes du sol A égaux respectivement à 20 cm<sup>3</sup>, 30 cm<sup>3</sup>, 40 cm<sup>3</sup>, 50 cm<sup>3</sup>, 60 cm<sup>3</sup>. Dans chaque série la quantité de sol

---

(1) KRUYT « *Zeitschrift für Physikalische Chemie* », t. 100, p. 260, 1922.

(2) Bien entendu  $\eta_0$  représente non la viscosité de l'eau, mais celle d'un mélange hydroalcoolique ayant même teneur en alcool que le mélange correspondant de sol et d'alcool.

A demeure invariable, de sorte que la concentration finale en gomme arabique est, elle aussi, constante, seules variant les quantités d'alcool et d'eau introduites pour compléter le volume à 100 cm<sup>3</sup>. Dans un flacon de 100 cm<sup>3</sup>, on introduisait tout d'abord l'alcool absolu et l'eau contenus séparément dans des burettes graduées, soient par exemple 20 cm<sup>3</sup> d'alcool et 60 cm<sup>3</sup> d'eau, on ajoutait ensuite 20 cm<sup>3</sup> de la solution du sol A et, à cause de la légère contraction qui se produisait, on complétait le mélange à 100 cm<sup>3</sup> avec la petite quantité d'eau nécessaire. Dans la première colonne du tableau on a indiqué les volumes du sol A et d'alcool absolu introduits dans les 100 cm<sup>3</sup> du mélange final.

TABLEAU IX

| Composition<br>du mélange                       | $\frac{\eta}{\eta^0}$ | $\log_0 \frac{\eta}{\eta^0}$ | h     | $\omega = \frac{1}{h} \cdot \log_0 \frac{\eta}{\eta^0}$ |
|-------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------|-------|---------------------------------------------------------|
| 20 cm <sup>3</sup> A + 0 cm <sup>3</sup> alcool | 2,11                  | 0,745                        | 0,039 | 19,10                                                   |
| + 10 »                                          | 2,07                  | 0,727                        | 0,039 | 18,64                                                   |
| + 20 »                                          | 1,94                  | 0,662                        | 0,039 | 16,97                                                   |
| + 40 »                                          | 1,71                  | 0,536                        | 0,039 | 13,74                                                   |
| + 45 »                                          | 1,56                  | 0,444                        | 0,039 | 11,38                                                   |
| + 50 »                                          | 1,42                  | 0,350                        | 0,103 | 3,39                                                    |
| + 55 »                                          | 1,23                  | 0,207                        | 0,949 | 0,21                                                    |
| + 60 »                                          | 1,05                  | 0,048                        | 3,700 | 0,01                                                    |
| 30 cm <sup>3</sup> A + 0 cm <sup>3</sup> alcool | 2,69                  | 0,989                        | 0,064 | 15,45                                                   |
| + 10 »                                          | 2,63                  | 0,966                        | 0,064 | 15,09                                                   |
| + 20 »                                          | 2,44                  | 0,890                        | 0,064 | 13,90                                                   |
| + 30 »                                          | 2,34                  | 0,849                        | 0,064 | 13,26                                                   |
| + 40 »                                          | 2,06                  | 0,722                        | 0,064 | 11,28                                                   |
| + 45 »                                          | 1,92                  | 0,651                        | 0,078 | 8,34                                                    |
| + 50 »                                          | 1,74                  | 0,552                        | 0,899 | 0,614                                                   |
| + 55 »                                          | 1,60                  | 0,469                        | 3,700 | 0,127                                                   |

TABLEAU IX (suite)

| Composition<br>du mélange                       | $\eta$<br>—<br>$\eta^0$ | $\log_e \eta$<br>—<br>$\eta^0$ | $h$<br>— | $\omega = \frac{1}{h} \cdot \log_e \frac{\eta}{\eta^0}$<br>— |
|-------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------|
| 40 cm <sup>3</sup> A + 0 cm <sup>3</sup> alcool | 3,26                    | 1,180                          | 0,077    | 15,32                                                        |
| + 10 »                                          | 3,19                    | 1,159                          | 0,077    | 15,05                                                        |
| + 30 »                                          | 2,64                    | 0,970                          | 0,077    | 12,59                                                        |
| + 40 »                                          | 2,38                    | 0,864                          | 0,083    | 10,40                                                        |
| + 45 »                                          | 2,15                    | 0,763                          | 0,107    | 7,13                                                         |
| + 50 »                                          | 1,77                    | 0,570                          | 3,700    | 0,154                                                        |
| 50 cm <sup>3</sup> A + 0 cm <sup>3</sup> alcool | 3,94                    | 1,368                          | 0,100    | 13,68                                                        |
| + 25 »                                          | 3,42                    | 1,228                          | 0,100    | 12,28                                                        |
| + 30 »                                          | 3,20                    | 1,161                          | 0,100    | 11,61                                                        |
| + 40 »                                          | 2,71                    | 0,995                          | 0,107    | 9,30                                                         |
| + 45 »                                          | 2,27                    | 0,818                          | 0,558    | 1,46                                                         |
| 60 cm <sup>3</sup> A + 0 cm <sup>3</sup> alcool | 4,57                    | 1,518                          | 0,114    | 13,31                                                        |
| + 20 »                                          | 4,00                    | 1,384                          | 0,114    | 12,14                                                        |
| + 30 »                                          | 3,69                    | 1,304                          | 0,114    | 11,43                                                        |
| + 40 »                                          | 2,93                    | 1,081                          | 0,272    | 3,72                                                         |

L'examen des résultats contenus dans le tableau IX et traduits sur les graphiques 2,3 et 4 montre que dans chaque série d'expériences :

1°  $\eta/\eta^0$  diminue à mesure que croît la proportion  $c$  d'alcool, d'abord assez lentement puis de plus en plus vite à partir d'une certaine concentration d'alcool (fig. 2) ;

2° La densité optique  $h$ , d'abord invariable aux erreurs d'expériences près, augmente rapidement à partir d'une certaine concentration d'alcool correspondant approximativement à celle qui détermine une rapide diminution de  $\eta/\eta^0$  et d'autant plus petite que la concentration en gomme du mélange est plus grande ; quand la concentration en alcool dépasse une certaine limite, la densité optique atteint des valeurs trop considérables pour pouvoir être mesurées et la gomme arabique ne tarde pas à flocculer (fig.3).

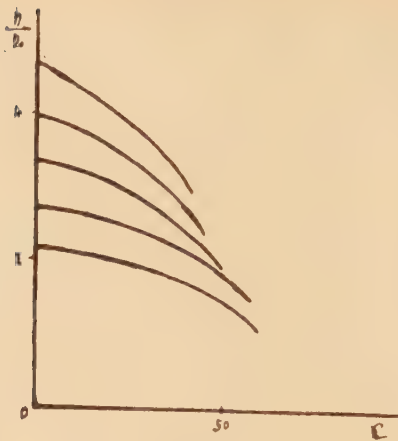


Fig. 2.

Variation de la viscosité relative  $\eta/\eta_0$  en fonction de la concentration  $C$  en alcool pour des mélanges renfermant respectivement 20, 30, 40, 50, 60  $\text{cm}^3$  du sol  $A$  pour 100  $\text{cm}^3$  ; les courbes s'échelonnent dans l'ordre des teneurs croissantes en gomme arabique.

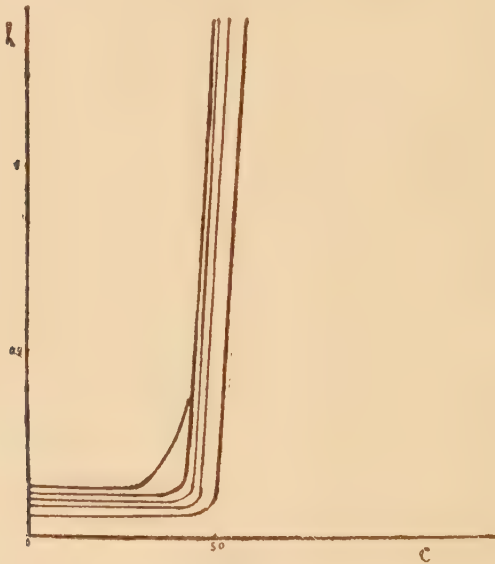


Fig. 3.

Variation de la densité optique  $h$  en fonction de la concentration  $c$  en alcool pour des mélanges renfermant respectivement 20, 30, 40, 50, 60  $\text{cm}^3$  du sol  $A$  pour 100  $\text{cm}^3$  ; les courbes s'échelonnent dans l'ordre des teneurs croissantes en gomme arabique.

3° Le coefficient  $\omega$  diminue d'abord lentement, puis la diminution s'accélère à partir d'une certaine concentration en alcool (fig. 4).

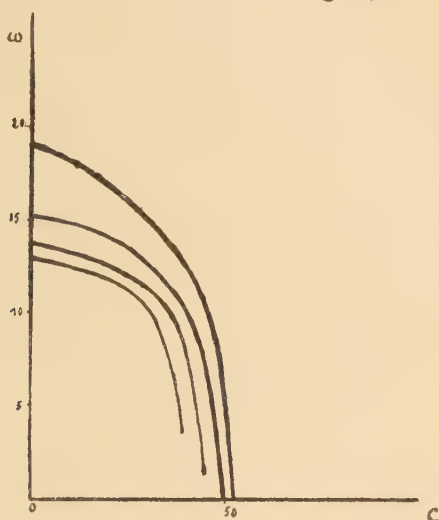


Fig. 4.

Variation du coefficient  $\omega$  en fonction de la concentration en alcool pour des mélanges renfermant respectivement 20, 40, 50 60  $\text{cm}^3$  du sol A pour 100  $\text{cm}^3$  ; les courbes s'échelonnent dans l'ordre inverse des teneurs en gomme arabique, la courbe la plus élevée correspondant à la teneur la plus faible en gomme arabique.

La diminution de  $\eta/\eta_0$  par accroissement de la concentration en alcool peut s'interpréter, d'après la formule d'Arrhénius, par une diminution du volume total des particules contenues dans le sol sous l'influence de la déshydratation de ces particules par l'alcool. Le phénomène est d'ailleurs complexe. Suivant l'hypothèse de Kruyt (1) que nous avons précédemment rappelée (p. 42) l'hy-

(1) KRUYT : *Les Colloïdes*, p. 234 ; Alcan. éditeur, Paris, 1933.

dratation des colloïdes hydrophiles consiste probablement, pour une part, en un gonflement local de la particule semblable à celui d'une éponge, et, pour une autre part, en la formation d'une couche d'eau entourant celle-ci, la première assise étant formée de molécules d'eau parfaitement orientées (couche concrète) adhérant fortement au noyau, tandis que les assises suivantes sont formées de molécules de moins en moins bien orientées. C'est à l'ensemble de toutes ces assises, dans lequel il se produit une transition graduelle de l'eau orientée à l'eau non orientée, que Kruyt donne le nom de couche diffuse d'hydratation. La couche diffuse restant liée à la particule dans tous les mouvements de celle-ci et il semble légitime d'admettre qu'elle contribue à augmenter la viscosité ; mais comme elle ne se distingue pas optiquement de l'eau servant de solvant, elle ne doit pas intervenir du point de vue de l'absorption que le sol exerce sur la lumière (1). Lorsqu'on déshydrate peu à peu les particules par introduction d'alcool, celui-ci fixe tout d'abord la couche diffuse, ce qui a pour effet de diminuer le volume de ces particules qui intervient dans l'écoulement du sol et détermine sa viscosité ; effectivement nous voyons que l'expression  $\log. \eta/\eta_0$  diminue régulièrement dès les premières additions d'alcool.

---

(1) Ainsi le volume de la particule qui intervient dans le calcul de la viscosité n'est pas ici rigoureusement égal à celui qui intervient dans le calcul de la densité optique. On conçoit que dans ces conditions le coefficient  $\omega$  dont l'expression a été obtenue en éliminant le volume des particules entre deux relations concernant l'une la viscosité et l'autre la densité optique puisse ne plus avoir une signification physique simple puisque cette élimination n'est plus théoriquement légitime.

L'élimination de la couche diffuse laisse intacte la partie centrale de la particule constituée par la gomme arabique gonflée d'eau qui seule intervient du point de vue optique pour déterminer le pouvoir absorbant du sol, et l'on conçoit que l'addition d'alcool ne modifie pas tout d'abord la densité optique du sol. Mais lorsque la couche diffuse d'eau a été éliminée, l'alcool s'attaque à la couche concrète protégeant le noyau central : le sol cesse d'être stable, les particules ont tendance à se réunir, accroissant ainsi le volume des particules individuelles, ce qui se traduit par un accroissement de la densité optique  $h$ . En même temps l'addition d'alcool a pour effet de déshydrater les particules elles-mêmes, ce qui diminue notablement le volume total des particules et par suite la viscosité. (1)

L'examen attentif du tableau IX montre que la quantité d'alcool nécessaire pour que commence de se faire sentir un accroissement de la densité optique, c'est-à-dire, d'après les interprétations précédentes, nécessaire pour éliminer la couche diffuse, diminue légèrement lorsque croît la concentration du sol en gomme arabique ; elle est d'environ 50 cm<sup>3</sup> pour les mélanges contenant 20 cm<sup>3</sup> du sol A dans les 100 cm<sup>3</sup> de solution et elle est seulement de 40 cm<sup>3</sup> pour les mélanges les plus concentrés contenant 60 cm<sup>3</sup> du sol A pour 100 cm<sup>3</sup>.

Il faut en conclure que le volume total occupé par la couche diffuse pour l'ensemble des particules d'un certain volume du sol de gomme arabique

---

(1) Le coefficient  $\omega$  reprend alors une signification physique nette et ses variations peuvent être considérées comme liées au nombre des particules présentes dans le sol.

diminue à mesure que croît la concentration en gomme arabique et par suite que le volume de la couche diffuse relative à une particule diminue également lorsque croît cette concentration. On conçoit en effet qu'à une concentration plus forte en gomme arabique doit correspondre une quantité plus faible d'eau libre et que la quantité d'alcool qui devra s'hydrater avant d'agir sur la couche concrète sera d'autant plus faible que la concentration en gomme arabique sera plus considérable.

## Chapitre IV

### INFLUENCE DES ELECTROLYTES

Kruyt (1) a signalé que l'addition d'électrolyte à la solution d'un colloïde hydrophile a pour effet d'en diminuer la viscosité : la diminution de viscosité, d'abord rapide pour de faibles additions d'électrolyte, va ensuite en s'atténuant à mesure que croît la concentration en électrolyte et la viscosité tend sensiblement vers une valeur limite. Kruyt a attribué ce phénomène à l'action des ions de l'électrolyte ayant une charge opposée à celle du colloïde et lui a donné le nom *d'effet d'électroviscosité*. La formule d'Einstein relative à la viscosité des suspensions et établie théoriquement par cet auteur dans le cas idéallement simple de particules sphériques, rigides et non électrisées, fut modifiée en 1916 par Von Smoluchowski (2). Cet auteur a montré que la formule d'Einstein n'est plus valable si les particules possèdent une charge électrique : dans ce cas il faut, d'après Smoluchowski, les considérer comme entourées d'un champ de forces répulsives, en sorte que tout se passe comme si leur volume se trouvait ainsi accru. C'est à cet « effet de quasi volume », suivant l'expression de Kruyt, que serait

---

(1) KRUYT : *Les Colloïdes* ; Alcan, Paris, p. 213.

(2) VON SMOLUCHOWSKI : « Koll. Zeit. », 18, 190, 1916.

dù l'accroissement de viscosité déterminé par l'électrisation des particules.

On conçoit que la fixation, par une particule électrisée, d'une charge de signe contraire apportée par un ion électrolytique puisse avoir pour effet de réduire la viscosité et cela pour des concentrations électrolytiques d'autant plus faibles que la valence de l'ion actif est le plus élevée.

Kruyt et ses collaborateurs ont apporté de nombreux faits expérimentaux à l'appui de cette théorie (1) et établi que l'addition d'électrolytes à divers sols de colloïdes lyophiles (agar-agar, amidon, gomme arabique) a pour effet d'en diminuer progressivement la viscosité. Il nous a paru intéressant de compléter les recherches de ces auteurs relatives à l'action des électrolytes sur la viscosité des solutions de gomme arabique par l'étude de l'influence que ces électrolytes exercent sur la densité optique des solutions de gomme arabique afin de suivre la variation du coefficient  $\omega$ .

Nos expériences ont porté sur une solution initiale de gomme arabique à 2,054 g. pour 100 cm<sup>3</sup> qu'on diluait à volumes égaux avec la solution électrolytique. Les mesures de densité optique ont été faites au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon sur des cuves de 20 cm de longueur pour la radiation  $\lambda = 540 \text{ m}\mu$  ; les valeurs de  $h$  rapportées dans les tableaux X, XI et XII ont été ramenées à une épaisseur d'un cm ; dans les viscosités rela-

---

(1) KRUYT UND TENDELSON : « Kolloïd-Beihefte », Band XXIX, Heft 5, 12, pp. 413-431, 1929 ; — KRUYT UND EDELMAN : Ibid., Band XXXVI, Heft 7-10, pp. 350-384, 1932 ; — BUNGERBERG DE JONG, KRUYT UND LENS : Ibid., Band XXXVI, Heft 11-12, pp. 429-462, 1932.

tives  $\eta/\eta^0$ ,  $\eta$  représente la viscosité du sol de gomme arabique additionné d'électrolyte et  $\eta^0$  la viscosité d'une solution aqueuse de l'électrolyte seul pris sous la même concentration que celle où il intervient dans le sol de gomme arabique.

Les tableaux X, XI et XII sont relatifs à l'addition de K Cl,  $\text{SO}^4 \text{K}^2$  et  $\text{Ba Cl}^2$  : la première colonne donne la concentration de l'électrolyte dans le sol en molécule-gramme par litre.

TABLEAU X

INFLUENCE DE K Cl

| Concentration<br>dans<br>le mélange | $\eta$<br>—<br>$\eta^0$<br>— | $\log. \frac{\eta}{\eta^0}$<br>—<br>$\eta^0$<br>— | $h$<br>— | $\omega$<br>— |
|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|----------|---------------|
| 0                                   | 1,786                        | 0,5773                                            | 0,019    | 30,38         |
| K Cl N/1000                         | 1,640                        | 0,4922                                            | 0,019    | 25,90         |
| N/500                               | 1,557                        | 0,4416                                            | 0,020    | 22,08         |
| N/200                               | 1,402                        | 0,3358                                            | 0,021    | 15,99         |
| N/100                               | 1,360                        | 0,3059                                            | 0,022    | 13,90         |
| N/40                                | 1,285                        | 0,2484                                            | 0,023    | 10,80         |
| N/8                                 | 1,232                        | 0,2070                                            | 0,024    | 8,62          |
| N/4                                 | 1,229                        | 0,2047                                            | 0,025    | 8,18          |
| N/2                                 | 1,222                        | 0,2001                                            | 0,027    | 7,41          |

TABLEAU XI

INFLUENCE DE  $\text{SO}^4 \text{K}^2$

| Concentration<br>dans<br>le mélange | $\eta$<br>—<br>$\eta^0$<br>— | $\log. \frac{\eta}{\eta^0}$<br>—<br>$\eta^0$<br>— | $h$<br>— | $\omega$<br>— |
|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|----------|---------------|
| 0                                   | 1,786                        | 0,5773                                            | 0,019    | 30,38         |
| $\text{SO}^4 \text{K}^2$ N/1000     | 1,600                        | 0,4692                                            | 0,019    | 24,69         |
| N/500                               | 1,488                        | 0,3956                                            | 0,020    | 19,78         |
| N/200                               | 1,386                        | 0,3243                                            | 0,021    | 15,44         |
| N/100                               | 1,333                        | 0,2852                                            | 0,023    | 12,40         |
| N/4                                 | 1,194                        | 0,1771                                            | 0,024    | 7,32          |
| N/2                                 | 1,194                        | 0,1771                                            | 0,025    | 7,08          |

TABLEAU XII

INFLUENCE DE Ba Cl<sup>2</sup>

| Concentration<br>dans<br>le mélange | $\eta$<br>—<br>$\eta^\circ$ | $\log. \frac{\eta}{\eta^\circ}$ | h     | $\omega$ |
|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------|----------|
| 0                                   | 1,786                       | 0,5773                          | 0,019 | 30,38    |
| Ba Cl <sup>2</sup> N/1000           | 1,573                       | 0,4485                          | 0,019 | 23,60    |
| N/500                               | 1,440                       | 0,3634                          | 0,020 | 18,17    |
| N/200                               | 1,293                       | 0,2576                          | 0,023 | 11,20    |
| N/100                               | 1,232                       | 0,2070                          | 0,025 | 8,28     |
| N/40                                | 1,194                       | 0,1771                          | 0,027 | 6,55     |
| N/4                                 | 1,184                       | 0,1679                          | 0,030 | 5,59     |
| N/2                                 | 1,167                       | 0,1541                          | 0,030 | 5,13     |
| N                                   | 1,136                       | 0,1265                          | 0,030 | 4,21     |

En ce qui concerne l'influence des électrolytes sur la viscosité des sols de gomme arabique, nos mesures confirment les résultats obtenus par Kruyt et ses collaborateurs. Elles révèlent en outre, ce qui n'avait pas été signalé jusqu'ici, que l'addition d'un électrolyte entraîne un accroissement faible mais très net de la densité optique sensiblement proportionnel à la concentration. Ce résultat indique que les particules individuelles de gomme arabique grossissent progressivement par addition d'un électrolyte, bien que le volume global occupé par ces particules dans l'unité de volume de la solution aille en diminuant. Au fur et à mesure que diminue la charge électrique des particules de gomme et par suite le volume total qu'elles occupent, les forces qui repoussent les particules allant en diminuant, celles-ci s'accolent mutuellement en donnant des

particules dont le volume individuel augmente à mesure que croît la concentration électrolytique. En même temps le coefficient  $\omega$ , qui représente une grandeur proportionnelle au nombre des particules présentes dans un certain volume du sol, va en diminuant à mesure que croît la concentration électrolytique. Sur le graphique de la figure 5 on a représenté la variation de  $\omega$  en fonction de la concentration  $c$  exprimée en millimolécule-gramme par litre pour les divers sels étudiés.

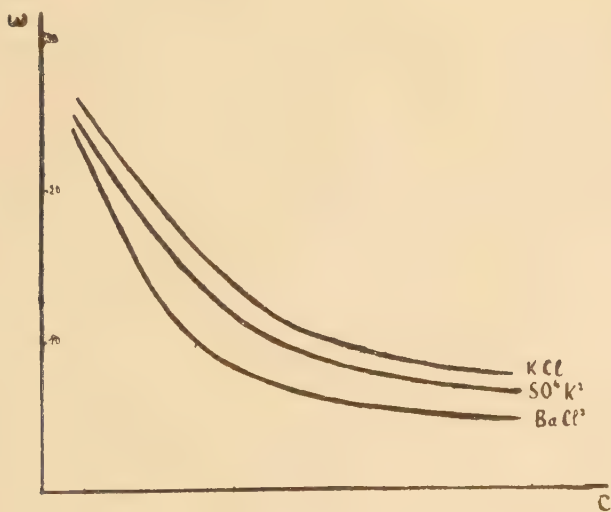


Fig. 5.



## TROISIEME PARTIE

### ETUDE DES SOLUTIONS DE QUELQUES PROTEINES

---

#### Chapitre Premier

#### INTRODUCTION

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes proposé d'étudier du point de vue physico-chimique un certain nombre de protéines de provenances variées. Ces protéines ont été extraits de divers liquides biologiques par une méthode extrêmement simple dont l'origine remonte aux recherches effectuées en 1920 par MM. Maurice Piетtre et Pierre Vila (1) et qui, perfectionnée par les importantes recherches ultérieures de M. Maurice Piетtre, est aujourd'hui connue sous le nom de méthode à l'acétone.

---

(1) M. PIETTRE et P. VILA : C. R., t. 170, p. 1466, 1920.

## PRINCIPE DE LA MÉTHODE A L'ACÉTONE.

Dans les méthodes usuelles de préparation des protéines à partir des liquides biologiques qui les contiennent, on réalise une séparation fractionnée de ces protéines par l'emploi de sel, notamment de sulfate d'ammoniaque, sous de fortes concentrations. Mais il est extrêmement difficile d'éliminer complètement, même après de longues dialyses, les dernières traces de sel. Ainsi Sorensen (1) indique-t-il lui-même que l'albumine d'œuf de poule qu'il a obtenue à l'état cristallisé au cours des belles recherches qu'il a effectuées sur cette substance contenait 1 pour 100 de sulfate d'ammoniaque. Or il n'est pas douteux que la présence de ces sels, même sous de très faibles concentrations, puisse intervenir notablement dans les propriétés des produits séparés. C'est qu'en effet, étant donné la grande masse moléculaire des protéines, un faible pourcentage de sel peut correspondre à une proportion moléculaire importante de ces sels. Ainsi d'après les recherches de Svedberg (2) que confirment d'ailleurs les mesures faites en France par Mme Andrée Roche (3), la masse moléculaire des diverses protéines est un multiple simple de 34.500 et ont les valeurs suivantes :

---

(1) SORENSSEN : « Bulletin de la Société Chimique de France », t. 29, p. 599, 1921.

(2) SVEDBERG : « Journal de Physique et le Radium », n° 7, t. II, p. 234, 1931.

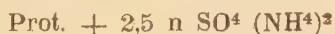
(3) Mme ROCHE : C. R. de la Société de Biologie, t. CXVIII, p. 898, 1935 ; t. CXIX, p. 1150, 1935. Voir également *Le poids moléculaire des protéines*, Conférence faite devant la Société de Chimie biologique, 7 mai 1935.

|                                              |         |               |
|----------------------------------------------|---------|---------------|
| Ovalbumine .....                             | 34.500  |               |
| Seralbumine .....                            | 69.000  | (34.500 x 2)  |
| Phycocyanine (pigment d'algues rouges) ..... | 104.000 | (34.500 x 3)  |
| Serumglobuline (mammifère) .....             | 138.000 | (34.500 x 4)  |
| Phycoérythrine (pigment d'algue rouge) ..... | 207.000 | (34.500 x 6)  |
| Edestine .....                               | 414.000 | (34.500 x 12) |
| Amandine.....                                | 414.000 | »             |
| Légumine .....                               | 414.000 | »             |
| Erythrocrurine (de Daphnie) .....            | 414.000 | »             |
| Hémocyanine (de langouste) .....             | 414.000 | »             |
| Hémocyanine (de homard) .....                | 828.000 | (34.500 x 24) |
| Hémocyanine (de limule) .....                | 828.000 | »             |

La masse moléculaire du sulfate d'ammoniaque ayant pour valeur 132, une albumine de masse moléculaire égale à 34.500 qui contiendrait 1 pour 100 de sulfate d'ammoniaque correspondrait à une formule moléculaire :



Et une protéine de masse moléculaire égale à  $n \times 34.500$  qui renfermerait 1 pour 100 de  $\text{SO}^4 (\text{NH}^4)^2$  répondrait à la formule :



Si les molécules salines se fixent sur des groupements se trouvant aux extrémités des chaînes intervenant dans la structure des molécules protéiques, comme ce sont ces groupements qui conditionnent principalement les propriétés physiques et surtout chimiques des molécules, on conçoit que ces propriétés puissent être modifiées notablement par la présence de sels.

D'où l'intérêt que présente l'emploi de produits

débarrassés de toute trace d'impuretés salines. C'est ce que permet de réaliser l'utilisation de l'acétone pour la séparation des protéines, qui en même temps possède l'avantage d'entraîner les lipides dont il est si difficile de se débarrasser lorsqu'on réalise l'extraction des protéines par les sels.

En utilisant l'acétone à la température ordinaire, on pourrait craindre cependant que par suite de son affinité pour l'eau elle ne détermine une sorte de dénaturation des molécules protéiques par suite d'une déshydratation suivie de polymérisation. On évite cet inconvénient en réalisant à basse température (au-dessous de  $0^{\circ}$ ) toutes les opérations que comporte l'isolement des protéines; il est commode, comme l'a indiqué M. Piettre, de les effectuer dans une chambre froide où la température est maintenue aux environs de  $-10^{\circ}$ .

#### ISOLEMENT DES PROTEINES DU SÉRUM SANGUIN

Il nous paraît intéressant de résumer ici brièvement la suite des opérations permettant d'isoler les diverses protéines contenues dans le sérum sanguin.

Le sérum refroidi au voisinage de  $0^{\circ}$  est additionné progressivement de deux fois et demi son volume d'acétone pure également refroidie, ce qui a pour effet de précipiter totalement les protéines ; on lave le flocculat successivement à l'acétone et à l'éther sec, de manière à entraîner complètement l'eau, la plus grande partie des sels et des lipides. Après élimination des solvants, on obtient une masse blanche, se réduisant facilement en poudre, qui représente l'ensemble des protéines contenues dans le sérum et qu'il convient de traiter pour en

séparer les divers constituants. Mise en contact avec un volume d'eau sensiblement égal à celui du sérum primitif, cette poudre se gonfle et finit par se disperser totalement grâce à une partie du carbonate de soude du sérum, environ le quart de la totalité, entraîné par les protéines au cours de leur floculation à la suite d'un processus d'adsorption. On dilue la solution ainsi obtenue d'une fois et demie son volume d'eau distillée, et on lui ajoute un volume d'une solution normale ou décinnormale d'acide chlorhydrique déterminé par des essais préliminaires de manière à neutraliser tout le carbonate de soude et à provoquer la floculation complète de la globuline, sous forme de gros flocons blancs qui se déposent rapidement en laissant un liquide surnageant parfaitement limpide. Par centrifugation, puis lavages à l'eau distillée, on obtient la globuline que l'on peut purifier par des dissolutions alcalines suivies de précipitations acides et de lavages à l'eau distillée.

La liqueur claire contient en solution la sérum albumine et une autre protéine qui avait jusqu'alors échappé à l'observation parce que, dans les anciennes méthodes, elle restait toujours mélangée à la globuline. Après décantation, cette liqueur est traitée, toujours à froid, par son volume d'acétone également froide, ce qui a pour effet de précipiter l'ensemble des protéines qu'elle renferme encore en solution. Le précipité est centrifugé et essoré, puis repris par de l'eau distillée. Il s'en dissout une partie importante, constituée par la sérum albumine, tandis que se séparent de gros flocons grisâtres, d'aspect mucilagineux, qui s'agglomèrent. Ces flocons recueillis, essorés et séchés,

fournissent un produit insoluble dans l'eau, ce qui le différencie de la sérum-albumine, mais soluble dans les solutions étendues de sels neutres et notamment dans l'eau physiologique (solution de Na Cl à 8,5 g. par litre), ce qui la distingue de la sérum-globuline. M. Maurice Piétte (1) lui a donné le nom de myxoprotéine.

La solution, d'où l'on a séparé cette myxoprotéine par plusieurs précipitations acétoniques successives, contient uniquement la sérum-albumine qu'on isole par évaporation de l'eau, toujours à froid, sur vide sulfurique.

On peut également séparer la myxoprotéine en soumettant directement à la dialyse ou mieux à l'électrodialyse la liqueur privée de globuline sans nouvelles précipitations acétoniques : on observe au fond du dialyseur la formation d'un dépôt grisâtre caractérisant la myxoprotéine. Cette technique a l'avantage d'éviter un nouvel emploi de solvants tels que l'acétone ou l'alcool et par suite de supprimer toute cause possible de condensation et de dénaturation.

Mentionnons, car cela nous paraît essentiel, que les protéines ainsi obtenues sont absolument exemptes d'impuretés salines et donnent un poids de cendre tout à fait négligeable.

GÉNÉRALISATION DE LA MÉTHODE. — La méthode précédente convient non seulement pour l'isolement des protéines contenues dans le sérum, mais encore avec quelques légères modifications de la technique

---

(1) M. PIETTRE : Archivos do Instituto Vital Brazil, Rio de Janeiro, t. 1, fascicule 1, 1922.

pour celles que renferment les milieux organiques les plus divers : lait (1), blanc d'œuf (2), suc musculaire (3), épanchements articulaires, (4) etc...

Toutes les protéines que nous avons utilisées au cours de notre travail ont été très aimablement mises à notre disposition par M. Maurice Piettre à qui nous tenons à exprimer ici notre vive reconnaissance.

---

(1) M. PIETTRE : C. R., t. 178, p. 383, 1924.

(2) M. PIETTRE : C. R., t. 178, p. 91, 1924.

(3) M. PIETTRE : C. R., t. 181, p. 737, 1925.

(4) Ch. ACHARD, M. PIETTRE : C.R., t. 191, p. 1412, 1930.



## Chapitre II

### ETUDE DES PROTEINES D'APRES LEUR ADSORPTION PAR LE CHARBON EN SOLUTION AQUEUSE

Les protéines étant des substances fortement tensioactives, nous avons appliqué à leur étude la méthode dont le principe a été exposé au chapitre II de la première partie de ce travail, qui repose sur leur adsorption par le charbon, suivie en solution aqueuse par des mesures de tension superficielle.

#### CHARBON UTILISÉ

Le pouvoir adsorbant du charbon en poudre pour les substances dissoutes, et notamment pour les protéines, dépend dans une très grande mesure de la nature du charbon, des conditions de sa préparation et des traitements physiques et chimiques auxquels il a été soumis. Les impuretés salines contenues dans le charbon jouent dans ce phénomène un rôle important susceptible de s'exercer dans des sens variables et de troubler les mesures de tension superficielle par la méthode d'arrachement que nous avons utilisée. Aussi nous sommes-nous efforcé d'employer pour nos déterminations une variété de charbon aussi exempte que possible

d'impuretés salines et dont il fut facile de se procurer de grandes quantités. Le graphite en poudre répond approximativement à ces conditions et aurait pu convenir pour nos expériences. Cependant son pouvoir adsorbant n'étant pas très considérable, il eût fallu en introduire dans les solutions étudiées des quantités assez importantes, ce qui eût constitué une cause possible de contamination des solutions et eût risqué de troubler les mesures de tensions superficielles, extrêmement sensibles aux moindres traces d'impuretés. Nous avons préféré adopter le charbon animal pour analyse, exempt de cendres, des Etablissements Merk.

#### ETALONNAGE DU CHARBON PAR DES MESURES D'ADSORPTION SUR DES SOLUTIONS D'OLÉATE DE SOUDE

Afin de fixer le pouvoir adsorbant du charbon utilisé, nous avons procédé tout d'abord à des mesures d'adsorption sur des solutions d'oléate de soude. Le charbon étant très adsorbant, nous avons dû pour pouvoir mettre en œuvre des masses de charbon qui ne fussent pas trop faibles, opérer sur des solutions d'oléate de concentrations relativement fortes : 1 g. et 2 g. par litre.

Le tableau XIII donne les valeurs de la tension superficielle limite mesurée sur  $15\text{ cm}^3$  d'une solution d'oléate à 1 g. et 2 g. par litre additionnée d'une masse  $x$  de charbon après une heure d'agitation suivie de 2 heures de repos.

TABLEAU XIII

| 1 gr. par litre |      | 2 gr. par litre |      |
|-----------------|------|-----------------|------|
| x               | y    | x               | y    |
| 5 mg            | 28,6 | 35 mg.          | 39   |
| 10 »            | 29   | 40 »            | 53,5 |
| 15 »            | 38,5 | 45 »            | 67,9 |
| 20 »            | 72,9 | 50 »            | 73,3 |
| 25 »            | 74,8 | 55 »            | 74,1 |

Ces deux séries de mesures fournissent pour la masse A de charbon qu'adsorbe la totalité de l'oléate de sodium :

$$A_1 = 24,42 \text{ (solution à 1 p. 1000)}$$

$$A_2 = 54,94 \text{ (solution à 2 p. 1000)}$$

La moyenne des deux déterminations indique qu'il faut, pour adsorber un mg. d'oléate, une masse de charbon égale à :

$$a = 1,70 \text{ mg.}$$

Dans les tableaux résumant les mesures que nous avons faites sur diverses protéines, nous donnons : 1° les valeurs de la concentration  $c$  de la solution de protéine sur laquelle ont porté les mesures d'adsorption ; 2° les tensions superficielles  $y$  après addition à la solution ( $15 \text{ cm}^3$ ) d'une masse  $x$  de charbon ; 3° le coefficient angulaire  $m$  de la droite représentant  $\log y - \log x$  en fonction de  $x$  ; 4° la masse A de charbon qui adsorbe la totalité de la protéine dissoute et la masse  $a$  de charbon qui adsorbe 1 mg. de la protéine.

SÉRUM ALBUMINE DE BŒUF. — Elle a été extraite du sérum de bœuf par la méthode générale exposée

plus haut. La solution sur laquelle ont été effectuées les mesures d'adsorption par le charbon avait une concentration  $C = 0,250$  par litre.

TABLEAU XIV

| x      | y    |
|--------|------|
| 50 mg. | 63,6 |
| 100 »  | 65,9 |
| 125 »  | 66,5 |
| 150 »  | 67,6 |
| 175 »  | 68,1 |
| 200 »  | 69,8 |
| 250 »  | 73,6 |
| 275 »  | 74,4 |

$$m = 1,43$$

$$A = 304 \text{ mg.}$$

$$a = 81,1 \text{ mg.}$$

SÉRUM ALBUMINE DE GÉNISSE. — L'étude de l'albumine extraite d'un sérum de génisse a fourni pour la masse  $a$  de charbon adsorbant 1 mg. d'albumine une valeur voisine de celle obtenue avec la sérum-albumine de bœuf, soit :

$$a = 76,5 \text{ mg.}$$

ALBUMINE DE CELLULES HÉPATIQUES. — Nous avons pu effectuer quelques déterminations sur une albumine extraite de cellules hépatiques par MM. Charles Achard et Maurice Piettre (1) au moyen d'un procédé très original mettant en œuvre une sorte d'éclatement des cellules hépatiques produit par un moyen mécanique et combiné à l'action des bas-

(1) Ch. ACHARD et Maurice PIETTRE : C. R., t. 200, p. 363, 1935.

ses températures. L'éclatement est provoqué par le passage sous pression de la pulpe d'organe diluée de son poids d'eau à travers des filières extrêmement fines. Les projections sont reçues sur une plaque d'acier inoxydable parfaitement polie et refroidie vers  $-25^{\circ}$ . Dans ces conditions les cellules hépatiques se disloquent avec libération des protéines qui les constituent. On obtient ainsi d'une part un fort résidu insoluble dans l'eau (protéines insolubles, noyaux cellulaires), d'autre part une liqueur rougeâtre contenant toutes les protéines solubles du protoplasma cellulaire. Ce liquide est soumis à une série de congélations suivies de dégels à basse température, avec centrifugation, de manière à éliminer la plus grande partie des substances protéiques à grosses micelles (groupe des globulines). Quand la congélation ne détermine plus aucune floculation, on précipite les protéines par l'acétone à froid et on redissout dans l'eau les protéines précipitées. Après une série de précipitations acétoniques suivies de redissolutions dans un volume d'eau de plus en plus faible, on obtient une solution aqueuse de protéines d'où, par évaporation à froid, on retire environ 0 g.3 de protéines pour 100 g. de tissu hépatique. Ce résidu qui représente la partie la plus soluble des protéines contenues dans les cellules hépatiques semble devoir être de l'albumine.

Un premier échantillon assez impur s'est complètement dissous dans l'eau ; la solution filtrée sur laquelle ont porté les mesures avait une concentration  $c = 124$  mg. par litre. Le tableau XV donne les valeurs de  $y$ ,  $y_2$  obtenues dans deux séries d'expériences.

TABLEAU XV

| x   | y <sub>1</sub> | y <sub>2</sub> |
|-----|----------------|----------------|
| —   | —              | —              |
| 50  | 68,7           | 69,6           |
| 75  | 70,5           | 72,3           |
| 100 | 72,5           | 72,8           |
| 125 | 73,3           | 74,9           |
| 150 | 75,5           | 75,2           |
| 175 | 75,7           | »              |

$$m = 3,95$$

$$A = 111 \text{ mg.}$$

$$a = 59,67 \text{ mg.}$$

Un deuxième échantillon d'albumine provenant de cellules hépatiques, purifié par l'éther à basse température et se présentant sous forme de cristaux de belle apparence fournissant une solution d'un jaune clair, très légèrement trouble, a donné des résultats un peu différents mais cependant du même ordre de grandeur ( $c = 250 \text{ mg. par litre}$ ).

TABLEAU XVI

| x       | y    |
|---------|------|
| —       | —    |
| 125 mg. | 68,9 |
| 150 »   | 72,3 |
| 175 »   | 73,7 |
| 200 »   | 75   |
| 225 »   | 75,7 |

$$m = 2,14$$

$$A = 203 \text{ mg.}$$

$$a = 54,13 \text{ mg.}$$

On obtient pour  $a$  des valeurs notablement inférieures à celles que fournit la sérum albumine, ce

qui conduit à penser que les molécules d'albumine provenant des cellules hépatiques sont nettement plus polymérisées que les molécules de sérum albumine.

LACTALBUMINE. — Les mesures ont fourni une valeur  $a = 78$  mg. très voisine de celle obtenue avec la sérum albumine, ce qui semble indiquer pour les deux albumines un degré voisin de polymérisation.

MYOALBUMINE. — Cette albumine a été extraite par M. Maurice Piettre du suc musculaire obtenu par broyage et pression du muscle de veau (1). Après élimination des protides complexes par l'éther à froid, on traite la liqueur obtenue par l'acétone toujours à froid ; la partie soluble du précipité constitue la myoalbumine. Les mesures faites conduisent à la valeur :

$$a = 62,6,$$

inférieure à celle que fournit la sérum albumine, ce qui semble indiquer pour la myoalbumine une plus grande polymérisation.

OVALBUMINE. — Nous avons étudié deux variétés d'albumine extraites par M. Maurice Piettre l'une du blanc d'œuf, l'autre du jaune d'œuf. Dans les deux cas, après élimination par l'éther à froid de parties lipoïdiques, on traite la liqueur restante par l'acétone à froid et on reprend le précipité obtenu par l'eau qui dissout l'albumine.

1° Les mesures faites sur l'albumine du blanc d'œuf ont donné la valeur :

$$a = 38,6$$

---

(1) M. PIETTRE : C. R. de l'Académie des Sciences, t. 181, p. 737, 1925.

égale à la moitié environ de celle qu'a donné la sérum - albumine, ce qui indique pour l'albumine un degré de polymérisation environ double de celui de la sérum albumine.

2° Les mesures relatives à la solution d'albumine provenant du jaune d'œuf n'ont fourni aucun résultat intéressant, comme le montrent les valeurs suivantes obtenues dans les conditions habituelles.

TABLEAU XVII

| <u>x</u> | <u>y</u> | <u>x</u> | <u>y</u> |
|----------|----------|----------|----------|
| 80 mg.   | 66,6     | 175 mg.  | 67       |
| 100 »    | 66,7     | 200 »    | 67       |
| 120 »    | 66,8     | 225 »    | 67       |
| 140 »    | 66,7     | 250 »    | 66,6     |
| 160 »    | 68,6     | 275 »    | 67,9     |

L'albumine extraite du jaune d'œuf, bien que très soluble dans l'eau et fournissant avec celle-ci une solution limpide et à réaction légèrement alcaline, ne peut donc être étudiée par la méthode reposant sur l'adsorption par le charbon. Il est possible que ce soit précisément cette légère alcalinité provenant du jaune d'œuf lui-même qui contrarie le phénomène d'adsorption par le charbon. Au cours d'expériences directes, nous avons, en effet, constaté que l'addition de soude à une solution d'albumine altère profondément le phénomène d'adsorption par le charbon.

OVOGLUCOPROTEINE. — Sous ce nom, M. Maurice Piettre a désigné une substance extraite du blanc d'œuf qui présente certaines propriétés du glucose, notamment celle de réduire la liqueur de Fehling.

On l'obtient (1) après précipitation fractionnée des différentes protéines contenues dans le blanc d'œuf (groupe des globulines, ovalbumine) en ajoutant à la liqueur acétonique très fortement refroidie une nouvelle quantité d'acétone jusqu'à ce que le précipité floconneux blanc qui se produit n'augmente plus de volume. Après décantation, ces flocons sont repris par l'eau distillée qui dissout l'ovoglucoprotéine.

L'adsorption de l'ovoglucoprotéine en solution aqueuse par le charbon n'a pu être suivie par les mesures de tension superficielle car cette substance est très peu tensioactive, beaucoup moins que l'albumine, comme le montrent les résultats contenus dans le tableau XVIII qui donne les tensions superficielles en fonction du temps  $t$  pour une solution de sérum albumine et pour une solution d'ovoglucoprotéine, prises toutes deux sous la concentration de 0 g. 250 par litre.

TABLEAU XVIII

| Temps    | Sérum albumine | Ovoglucoprotéine |
|----------|----------------|------------------|
| —        | —              | —                |
| 1 minute | 59,9           | 72,9             |
| 1 heure  | 59,6           | 71,1             |
| 4 heures | 59,6           | 70               |

Ainsi, même à l'état de solution relativement concentrée, l'ovoglucoprotéine n'abaisse que peu la tension superficielle de l'eau. Pour les solutions plus étendues réalisées après adsorption par le charbon, l'abaissement de tension superficielle est à peu près insignifiant et beaucoup trop faible pour

---

(1) M. PIETTRE : C.R. de l'Académie des Sciences, t. 178, p. 91, 1924.

pouvoir être apprécié avec quelque précision. Ce caractère faiblement tensioactif de l'ovoglucoprotéine constitue un nouveau point de ressemblance du produit avec les hydrates de carbone ainsi que le montre la comparaison des résultats précédents avec ceux que nous a fourni l'étude des solutions de gomme arabique (p. 43).

**RICINE.** — La ricine est beaucoup plus adsorbable que la sérum albumine, et les déterminations faites sur l'adsorption de ses solutions par le charbon conduisent à la valeur :

$$a = 26,2$$

environ le tiers de celle que donne la sérum albumine, ce qui indique pour la ricine un degré de polymérisation environ triple de celui de la sérum albumine.

#### INFLUENCE DES IMPURETÉS SALINES

Les diverses variétés d'albumines préparées par M. Maurice Piettre peuvent être considérées comme rigoureusement exemptes d'impuretés salines. En solution aqueuse, nous venons de voir qu'elles sont très nettement adsorbables par le charbon et que le phénomène d'adsorption d'allure régulière peut être facilement suivi par des mesures de tension superficielle. Mais certaines protéines, notamment la myxoprotéine et la globuline, sont à peu près insolubles dans l'eau pure. La myxoprotéine se dissout bien dans une solution de chlorure de sodium, par exemple dans la solution physiologique ; la globuline ne peut être dissoute qu'en présence de soude. Avant d'appliquer la méthode

d'adsorption par le charbon à l'étude de ces protéines, il était indispensable d'examiner l'influence que peut exercer la présence d'une impureté électrolytique sur les résultats obtenus dans le cas d'une solution de sérum albumine.

1° *Influence de la soude.* — L'albumine (sérum albumine de génisse) au lieu d'être dissoute dans l'eau a été dissoute dans une solution de soude N/500, la concentration en sérum albumine étant toujours 250 mg. par litre.

Le tableau XIX donne les valeurs des tensions superficielles relatives à divers poids  $x$  de charbon : 1° pour la solution faite dans l'eau ( $y$ ) ; 2° pour la solution faite en liqueur alcaline ( $y_1$ ).

TABLEAU XIX

| $x$ | $y$  | $y_1$ |
|-----|------|-------|
| 175 | 68,4 | 70,2  |
| 200 | 69,6 | 68,6  |
| 225 | 72,3 | 68,2  |
| 250 | 73,5 | 74,5  |
| 275 | 74,4 | 70,8  |

Tandis que les valeurs de  $y$  relatives à la solution aqueuse d'albumine varient régulièrement en fonction de  $x$ , celles relatives à la solution alcaline apparaissent comme tout à fait abherrantes. De nombreux essais ont toujours donné des résultats analogues, comme si la présence de soude altérait le pouvoir adsorbant du charbon ou influençait les mesures de tension superficielle. Si l'on considère, suivant la conception de Loeb, l'albumine comme un ampholyte, le résultat précédent peut s'inter-

prêter aisément. En présence de soude, la protéine donne un sel de sodium, en sorte que le radical protéinique qui se comporte comme un anion est chargé négativement. Les particules de charbon étant elles-mêmes électro-négatives, on conçoit que les phénomènes d'adsorption ne se produisent plus ou soient tout au moins fortement réduits et perturbés.

2° *Influence du chlorure de sodium.* — L'influence qu'exerce la présence du chlorure de sodium sur les mesures est beaucoup moins sensible comme le montrent (tableau XX) les valeurs des tensions superficielles après adsorption par des masses  $x$  de charbon pour des solutions d'albumine à 250 mg. par litre faites : dans l'eau ( $y$ ) ; 2° dans une solution de chlorure de sodium à 0 g. 85 par litre ( $y_1$ ) ; 3° dans une solution de chlorure de sodium à 8 g. 5 par litre ( $y_2$ ).

TABLEAU XX

| $x$ | $y$  | $y_1$ | $y_2$ |
|-----|------|-------|-------|
| 150 | 67,6 | 67,1  | 63,2  |
| 175 | 68,1 | 67,3  | 64,3  |
| 200 | 69,8 | 69,6  | 64,5  |
| 250 | 73,6 | 73,5  | 65    |
| 275 | 74,4 | 75    | 69,8  |

Les valeurs relatives à l'adsorption exercée par le charbon dans la solution d'albumine contenant 0 g. 85 de Na Cl par litre ne diffèrent pas sensiblement de celles fournies par la solution dans l'eau pure.

GLOBULINE. — Les expériences concernant une solution de globuline à 0 g. 250 par litre faite dans

une solution de soude N/10 et mise ensuite à dialyser pour éliminer la plus grande partie de la soude en excès n'ont pas donné des résultats constants, ce qui nous paraît tenir à la perturbation qu'exerce la présence de la soude sur l'adsorption par le charbon, que nous avons signalée dans le paragraphe précédent.

MYXOPROTÉINE DE BŒUF. — La myxoprotéine de bœuf se disperse aisément dans une solution de chlorure de sodium à 8g. 5 par litre ; mais on peut ensuite diluer la solution obtenue avec de l'eau sans provoquer la précipitation de la protéine. Deux séries d'expériences ont été faites sur des solutions ayant même concentration en myxoprotéine, mais des concentrations différentes en chlorure de sodium.

1° Ayant préparé une solution de myxoprotéine contenant 250 mg. pour 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de sodium à 8 g. 5 par litre, on a dilué 10 cm<sup>3</sup> de cette solution avec de l'eau distillée jusqu'à 100 cm<sup>3</sup> ; la solution renfermait donc 250 mg. de myxoprotéine et 0 g. 850 de chlorure de sodium par litre ; elle était légèrement trouble.

Les mesures faites sur l'adsorption par le charbon dans les conditions habituelles ont donné les résultats suivants (Tableau XXI).

TABLEAU XXI

| x   | y    |
|-----|------|
| 100 | 69,1 |
| 125 | 71,2 |
| 150 | 74,9 |
| 175 | 75   |

$$m = 2,89$$

$$A = 150 \text{ mg.}$$

$$a = 40 \text{ mg.}$$

2° Les 10 cm<sup>3</sup> de la solution contenant 250 mg. de myxoprotéine pour 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de sodium à 8 g. 5 par litre ont été dilués à 100 cm<sup>3</sup> avec une solution de chlorure de sodium sous la même concentration de 8 g. 5 par litre ; la solution renfermait donc 250 mg. de myxoprotéine et 8 g. 5 de chlorure de sodium par litre. (Le tableau XXII résume les résultats obtenus.)

TABLEAU XXII

| x   | y    |
|-----|------|
| —   | —    |
| 75  | 68,8 |
| 100 | 69,9 |
| 125 | 71,4 |
| 150 | 73,9 |
| 175 | 74   |

$$m = 3,03$$

$$A = 143 \text{ mg.}$$

$$a = 36,2 \text{ mg.}$$

Les résultats des mesures sont sensiblement concordants. Ils indiquent qu'à égalité de concentration la myxoprotéine présente à l'adsorption par le charbon une surface nettement inférieure et qu'elle est par suite à un degré de polymérisation plus élevé que l'albumine, ce qui s'accorde d'ailleurs avec sa moindre solubilité.

#### MYXOPROTÉINE DE BLANC D'ŒUF

Les mesures d'adsorption faites sur une solution contenant par litre 250 mg. de myxoprotéine et 8 g. 5 de chlorure de sodium ont fourni la valeur :

$$a = 42,4$$

voisine de celle que donne la myxoprotéine de bœuf et voisine aussi de celle que fournit l'ovalbumine.

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS  
SUR LES DIVERSES PROTÉINES

Pour permettre de comparer les résultats obtenus sur les diverses protéines examinées dans les paragraphes précédents, nous donnons ci-dessous les valeurs de la masse de charbon  $a$  qui adsorbe un milligramme de ces diverses protéines classées dans l'ordre décroissant des valeurs de  $a$ , c'est-à-dire dans l'ordre croissant des degrés de polymérisation.

TABLEAU XXIII

| Protéines                            | $a$  |
|--------------------------------------|------|
| Sérum albumine de bœuf .....         | 81,1 |
| Lactalbumine .....                   | 78   |
| Sérum albumine de génisse .....      | 76,5 |
| Myxoalbumine .....                   | 62,6 |
| Albumine de cellules hépatiques..... | 57,5 |
| Myxoprotéine de blanc d'œuf .....    | 42,4 |
| Myxoprotéine de bœuf .....           | 40   |
| Ovalbumine .....                     | 38,6 |
| Ricine .....                         | 26,2 |

ETUDE D'ALBUMINES PROVENANT DE SÉCRÉTIONS  
MAMMAIRES DE VACHES LAITIÈRES AVANT LA PARTURITION  
ET APRÈS ARRÊT DE LA LACTATION

M. Maurice Pieltre a établi qu'à côté de son activité fonctionnelle qui est l'élaboration des composants du lait, la cellule mammaire des vaches laitières possède une activité plus générale de caractère indifférent à laquelle il a donné le nom d'activité trophique, se manifestant, avant la par-

turition et après l'arrêt de la sécrétion lactée, par la production d'une sérosité toute différente du lait. De cette sérosité, très riche en substances protéiques, M. Maurice Piettre a pu séparer par l'emploi judicieux de l'acétone à froid (1) des protéines très voisines de celles que renferme le sérum sanguin: globuline, albumine et myxoprotéine, cette dernière étant de beaucoup la plus abondante et paraissant donner naissance aux deux autres par un processus chimique encore inconnu.

M. Maurice Piettre, ayant bien voulu nous confier quelques échantillons d'albumine séparée par la méthode à l'acétone à froid des sérosités provenant de la glande mammaire de quelques vaches laitières avant la parturition et après arrêt de la sécrétion lactée, il nous a paru intéressant d'obtenir quelques précisions sur la polymérisation comparée de ces albumines avec celles de sérum albumine.

Le tableau XXIV donne les valeurs de la masse  $\alpha$  de charbon nécessaire pour adsorber un milligramme de diverses albumines dans une solution contenant 0 g. 250 d'albumine par litre.

TABLEAU XXIV

| Origine de l'albumine.                                | $\alpha$ |
|-------------------------------------------------------|----------|
| Sérosité mammaire : avant parturition n° 1.....       | 48       |
| » » n° 2.....                                         | 48       |
| Tissu musculaire de veau.....                         | 62,6     |
| Sérosité mammaire : après arrêt de la lactation n° 1. | 74,66    |
| » » n° 2.                                             | 82,66    |
| Sérum de génisse . . . . .                            | 76,5     |
| Lactalbumine . . . . .                                | 78       |
| Sérum de bœuf . . . . .                               | 81,1     |

(1) M. PIETTRE : C. R., t. 198, p. 1454, 1934.

Les deux échantillons extraits de la sérosité mammaire de deux vaches laitières différentes avant parturition ont donné, comme le montre le tableau XXIV des valeurs de  $\alpha$  identiques aux erreurs d'expérience près ; il en est de même des deux échantillons extraits de la sérosité mammaire de deux vaches laitières différentes après arrêt de la sécrétion lactée. Il résulte des nombres rapportés dans ce tableau que les molécules d'albumine extraites de la sérosité mammaire après arrêt de la sécrétion lactée sont extrêmement voisines des molécules de sérum albumine provenant de sang de bœuf ou de génisse, voisines aussi des molécules de lactalbumine. Les molécules d'albumine extraites de la sérosité mammaire avant parturition sont au contraire nettement polymérisées avec un degré de polymérisation voisin de 2 et se rapprochent des molécules de myoalbumine provenant du tissu musculaire. Ainsi l'activité trophique des glandes mammaires qui se manifeste avant la parturition donnerait-elle naissance à des protéines d'un caractère tout différent de celles qui apparaissent dans la sécrétion lactée et de celles qui se produisent après arrêt de cette sécrétion.



### Chapitre III.

## ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE DIVERS LIQUIDES EPANCHES D'ORIGINE PATHOLOGIQUE ET DES SERUMS CORRESPONDANTS.

### OBJET DES RECHERCHES.

En collaboration avec M. le professeur Charles Achard, nous avons entrepris l'étude comparée de divers liquides épanchés d'origine pathologique et des sérums sanguins des mêmes sujets par la méthode indiquée dans le chapitre I de la *Première Partie* de notre travail permettant de suivre l'évolution d'une solution colloïdale par des mesures de viscosité et d'absorption lumineuse.

Ces déterminations ayant été entreprises afin de préciser dans une certaine mesure l'influence que le chauffage exerce sur ces liquides colloïdaux, nous les avons effectuées d'une part sur les liquides non chauffés, tels qu'ils ont été fournis par les prélèvements faits avec toutes les précautions nécessaires dans le service que dirigeait alors M. le Professeur Charles Achard à l'Hôpital Cochin, d'autre part sur les mêmes liquides chauffés pendant une heure à diverses températures : 55°, 60° et 62°.

Pour les liquides épanchés et les sérums corres-

pondants, nous avons déterminé : les densités optiques  $h$ , les viscosités relatives  $\eta/\eta_0$  par rapport à l'eau, mesurées à 26°, ces mesures étant faites, toutes les fois que nous avons pu disposer de quantités suffisantes de produits, sur les liquides n'ayant subi aucun chauffage et sur ces mêmes liquides chauffés préalablement pendant une heure à 55°, 60° et 62°.

Dans les tableaux où sont résumés les résultats des mesures, on trouvera donc : 1° les densités optiques  $h$  qui, pour des particules de petites dimensions par rapport aux longueurs d'onde et n'ayant pas de couleur propre, peuvent être considérées comme proportionnelles d'une part, à la concentration du colloïde, d'autre part, à la grosseur moyenne des particules ; 2° la viscosité relative  $\eta/\eta_0$  qui croît avec le volume total occupé par les particules colloïdales contenues dans l'unité de volume de la suspension ; 3° le coefficient  $\omega = 1/h \log_e \eta/\eta_0$  qui est en rapport avec le nombre des particules colloïdales correspondant à 1 gramme de matière prise à l'état sec.

#### ETUDE DE TRANSSUDATS ET DES SÉRUMS CORRESPONDANTS.

Nous avons tout d'abord étudié les liquides épanchés fournis par des ascites et un hydrothorax, de cause mécanique, liquides qui appartiennent à la catégorie habituellement désignée par les cliniciens sous le nom de transsudats.

TABLEAU XXV.

I. — Ascite cirrhotique (Albr...) ayant la composition suivante :

|                    |                              |
|--------------------|------------------------------|
| extrait sec :      | 22,60 p. 1.000               |
| sérum albumine :   | 6,27 »                       |
| globuline :        | 5,2 »                        |
| myxoprotéine :     | 0,67 »                       |
| soit un total de : | 12,16 p. 1.000 de protéines. |

|                             | h    | $\eta$<br>—<br>$\eta^0$ | $\omega$ |
|-----------------------------|------|-------------------------|----------|
| ascite non chauffée.....    | 0,17 | 1,07                    | 0,39     |
| ascite chauffée 1 h. à 55°  | 0,17 | 1,09                    | 0,50     |
| » » 60°                     | 0,18 | 1,09                    | 0,47     |
| » » 62°                     | 0,22 | 1,09                    | 0,39     |
| sérum non chauffé.....      | 0,56 | 2,18                    | 1,39     |
| sérum chauffé 1 heure à 65° | 0,59 | 2,56                    | 1,59     |

II. — Ascite cirrhotique (Auffr.) ayant la composition suivante :

|                    |                              |
|--------------------|------------------------------|
| extrait sec :      | 22,8 p. 1.000                |
| sérum albumine :   | 4,9 »                        |
| globuline :        | 5,6 »                        |
| myxoprotéine :     | 1,05 »                       |
| lipides :          | 0,157 »                      |
| soit un total de : | 11,55 p. 1.000 de protéines. |

|                            | h    | $\eta$<br>—<br>$\eta^0$ | $\omega$ |
|----------------------------|------|-------------------------|----------|
| ascite non chauffé .....   | 0,22 | 1,09                    | 0,39     |
| ascite chauffée 1 h. à 55° | 0,19 | 1,09                    | 0,45     |
| » » 60°                    | 0,22 | 1,09                    | 0,39     |
| » » 62°                    | 0,27 | 1,09                    | 0,32     |

III. — Ascite lactescente chez une cirrhotique (Duq.) ayant la composition suivante :

|                              |       |          |          |
|------------------------------|-------|----------|----------|
| extrait sec :                | 55    | p. 1.000 |          |
| sérum albumine :             | 16,30 | »        |          |
| globuline :                  | 10    | »        |          |
| myxoprotéine :               | 11    | »        |          |
| soit un total de protéines : | 37,30 | »        |          |
| lipides :                    | 8,25  | »        |          |
|                              | h     | $\eta$   | $\omega$ |
|                              |       | $\eta^0$ |          |
| Ascite non chauffé .....     | 1,13  | 1,43     | 0,31     |
| » chauffée 1 h. à 55°        | 0,60  | 1,43     | 0,59     |
| » » » 60°                    | 0,62  | 1,53     | 0,68     |
| » » » 62°                    | 0,67  | 1,57     | 0,67     |
| Sérum non chauffé .....      | 0,81  | 1,83     | 0,74     |
| » chauffé 1 h. à 60°         | 0,71  | 2,06     | 1,01     |
| » » » 62°                    | 0,68  | 2,19     | 1,15     |

IV. — Ascite cirrhotique (Pet.) ayant la composition suivante :

|                          |       |          |                |
|--------------------------|-------|----------|----------------|
| extrait sec :            | 20    | p. 1.000 |                |
| sérum albumine :         | 2,9   | »        |                |
| globuline :              | 4,7   | »        |                |
| myxoprotéine :           | 0,74  | »        |                |
| soit un total de :       | 8,34  | »        | de protéines;  |
| Le sérum contenait       | 65.14 | »        | d'extrait sec. |
|                          | h     | $\eta$   | $\omega$       |
|                          |       | $\eta^0$ |                |
| Ascite non chauffé ..... | 0,33  | 1,12     | 0,34           |
| » chauffée 1 h. à 55°    | 0,30  | 1,12     | 0,37           |
| » » » 60°                | 0,30  | 1,12     | 0,37           |
| » » » 62°                | 0,33  | 1,12     | 0,34           |
| Sérum non chauffé .....  | 0,78  | 1,69     | 0,67           |
| » chauffé 1 heure à 55°  | 0,37  | 1,72     | 1,46           |
| » » » 60°                | 0,40  | 2,06     | 1,80           |
| » » » 62°                | 0,53  | 2,58     | 1,78           |

V. — Hydrothorax (chez un cardiaque Bru.)  
Liquide pleural ayant la composition suivante :

|                    |       |                 |
|--------------------|-------|-----------------|
| extrait sec :      | 29,1  | p. 1.000        |
| sérum albumine :   | 9,28  | »               |
| myxoprotéine :     | 1,53  | »               |
| globuline :        | 4,55  | »               |
| soit un total de : | 15,36 | » de protéines; |
| lipides :          | 0,26  | p. 1.000        |

|                              | h    | $\frac{\eta}{\eta^0}$ | $\omega$ |
|------------------------------|------|-----------------------|----------|
| Hydrothorax non chauffé..... | 0,17 | 1,12                  | 0,66     |
| » chauffé 1 heure à 55°      | 0,17 | 1,12                  | 0,66     |
| » » » 60°                    | 0,17 | 1,12                  | 0,66     |
| » » » 62°                    | 0,18 | 1,12                  | 0,63     |

VI.— Hydrothorax (œdème, albuminurie, Brisch.)  
Liquide pleural ayant la composition suivante :

|                             |       |                  |
|-----------------------------|-------|------------------|
| extrait sec :               | 27,93 | p. 1.000         |
| sérum albumine :            | 6,6   | »                |
| globuline :                 | 5,7   | »                |
| myxoprotéine :              | 0,65  | »                |
| soit un total de protéines: | 12,93 | »                |
| Le sérum contenait :        | 81,43 | » d'extrait sec. |

|                                        | h    | $\frac{\eta}{\eta^0}$ | $\omega$ |
|----------------------------------------|------|-----------------------|----------|
| Liquide d'hydrothorax non chauffé .... | 0,11 | 1,23                  | 1,88     |
| » chauffé 1 h. à 55°                   | 0,09 | 1,23                  | 2,29     |
| » » » 60°                              | 0,11 | 1,23                  | 1,88     |
| » » » 62°                              | 0,14 | 1,24                  | 1,53     |
| Sérum non chauffé .....                | 0,43 | 1,77                  | 1,32     |
| » chauffé 1 heure à 55° ....           | 0,28 | 1,86                  | 2,21     |
| » » » 60° ....                         | 0,37 | 2,37                  | 2,32     |
| » » » 62° ....                         | 0,48 | 4,18                  | 2,97     |

Les résultats consignés dans le Tableau XXV permettent de formuler un certain nombre de remarques sur les propriétés comparées des sérums et des transsudats provenant d'un même sujet :

1° La densité optique  $h$  des transsudats est nettement inférieure à celle des sérums, sauf lorsque le transsudat constitue un liquide lactescent. Par chauffage, la densité optique des transsudats augmente légèrement, ce qui peut s'interpréter par un léger grossissement des particules en suspension dans le liquide ;

2° La viscosité relative  $\eta/\eta_0$  des transsudats par rapport à l'eau est toujours nettement inférieure à celle des sérums correspondants. De plus, la viscosité des transsudats n'augmente que très légèrement sous l'influence du chauffage et dans certains cas l'augmentation est à peu près insensible. Il ne semble pas cependant que cette quasi invariabilité de la viscosité puisse permettre de conclure à une altération des protéines contenues dans les liquides épanchés, altération qui les empêcherait de s'hydrater au cours du chauffage de ces liquides. C'est qu'en effet la concentration en protéine des transsudats est toujours très inférieure à celle des sérums, ainsi que le montrent les résultats des analyses rapportées ci-dessus : la viscosité des transsudats s'écartant peu de celle de l'eau, il n'est pas surprenant que les variations qu'elle éprouve sous l'influence du chauffage soient peu importantes.

3° Le coefficient  $\omega$ , qui est en rapport avec le nombre des particules fournies par 1 gramme de protéines prises à l'état sec, est notablement plus petit pour les transsudats que pour le sérum, la

valeur de ce coefficient pour les transsudats envisagés étant environ la moitié de celle qu'il prend pour les sérums. Le chauffage pendant une heure jusqu'à la température de 62° ne modifie pas notablement la valeur du coefficient  $\omega$  relatif à ces transsudats, sauf dans le cas de liquides lactescents, sur lesquels nous reviendrons plus loin ; on peut en conclure que le chauffage ne modifie pas sensiblement le nombre des particules colloïdales contenues dans l'unité de volume des transsudats.

4° Les liquides lactescents se comportent d'une manière anormale, ce qui s'explique assez aisément si l'on songe que la lactescence est produite par une émulsion de globules lipoïdiques. Le chauffage a pour effet de détruire cette émulsion de lipides, soit en déterminant la fusion des globules, soit en favorisant leur dissolution ; il en résulte une diminution de la densité optique du liquide qui se clarifie par le chauffage. Il y a là une cause abherrante de diminution de la densité optique  $h$  qui n'entre pas dans le cadre général de la théorie développée dans le chapitre II de la première partie de ce Travail, où l'on a seulement envisagé l'évolution des granules d'une suspension par accolement mutuel ou gonflement au sein du solvant ; dans ces conditions, les considérations qui ont servi de base à la définition du coefficient  $\omega$  n'étant plus valables, on ne saurait tirer aucune conclusion nette de l'accroissement qu'éprouve ce coefficient au cours du chauffage d'un liquide lactescent ; nous reviendrons à la fin de ce chapitre sur les indications qu'il paraît légitime de tirer d'une diminution de la densité optique ou d'un liquide épanché par chauffage d'une heure à 55°.

ETUDE D'EXSUDATS  
ET DES SÉRUMS CORRESPONDANTS.

Nous avons également étudié un certain nombre de liquides épanchés provenant de pleurésies inflammatoires, qui sont habituellement désignés par les cliniciens sous le nom d'exsudats ; chaque fois que cela a été possible nous avons également examiné les sérums correspondants. Les résultats des mesures sont rapportés dans le tableau XXVI :

TABLEAU XXVI.

I. — Pleurésie séro-fibrineuse.

|                                   | h    | $\eta$<br>—<br>$\eta^{\circ}$<br>— | $\omega$<br>— |
|-----------------------------------|------|------------------------------------|---------------|
| Liquide pleural non chauffé... .. | 0,07 | 2                                  | 9,89          |
| » chauffé 1 h. à 55°              | 0,09 | 2,24                               | 8,99          |
| » » 62°                           | 0,23 | 2,70                               | 4,31          |
| Sérum non chauffé .....           | 0,17 | 2,24                               | 4,73          |
| » chauffé 1 heure à 55°... ..     | 0,17 | 2,24                               | 4,73          |
| » » » 62°... ..                   | 0,24 | 3,7                                | 5,44          |

II. — Pleurésie séro-fibrineuse (Olliv.).

|                                   | h    | $\eta$<br>—<br>$\eta^{\circ}$<br>— | $\omega$<br>— |
|-----------------------------------|------|------------------------------------|---------------|
| Liquide pleural non chauffé... .. | 0,05 | 1,60                               | 9,38          |
| » chauffé 1 h. à 55°              | 0,07 | 1,70                               | 7,55          |
| » » 62°                           | 0,11 | 2                                  | 6,29          |
| Sérum non chauffé .....           | 0,17 | 1,74                               | 3,24          |
| » chauffé 1 heure à 55°... ..     | 0,18 | 1,82                               | 3,32          |
| » » » 62°... ..                   | 0,23 | 2,3                                | 3,61          |

III. — Pleurésie séro-fibrineuse (Lymphocytes prédominants. Perr...) Liquide pleural ayant la composition suivante :

|                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| extrait sec :      | 68,1 p. 1.000               |
| sérum albumine :   | 24,8 »                      |
| globulines :       | 10,5 »                      |
| myxoprotéine :     | 11,8 »                      |
| soit un total de : | 47,1 p. 1.000 de protéines. |

Le sérum répondait à la composition suivante :

|                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| sérum albumine :   | 23,3 p. 1.000               |
| globuline :        | 24,7 »                      |
| myxoprotéine :     | 20,8 »                      |
| soit un total de : | 68,8 p. 1.000 de protéines. |

|                                   | h    | $\frac{\eta}{\eta^0}$ | $\omega$ |
|-----------------------------------|------|-----------------------|----------|
| Liquide pleural non chauffé... .. | 0,17 | 1,70                  | 3,11     |
| » chauffé 1 h. à 55°              | 0,21 | 1,74                  | 2,62     |
| » " " " " " "                     | 0,31 | 1,89                  | 2,04     |
| » " " " " " "                     | 0,35 | 2,04                  | 2,03     |

IV. — Pleurésie séro-fibrineuse (Tern...). Liquide pleural ayant la composition suivante :

|                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| extrait sec :      | 70 p. 1.000                 |
| sérum albumine :   | 28 »                        |
| globulines :       | 10,45 »                     |
| myxoprotéine :     | 11,45 »                     |
| soit un total de : | 49,9 p. 1.000 de protéines. |

Le sérum contenait 94,06 p. 1.000 d'extrait sec.

|                                   | h         | $\frac{\eta}{\eta^0}$ | $\omega$ |
|-----------------------------------|-----------|-----------------------|----------|
| Liquide pleural non chauffé... .. | 0,21      | 1,74                  | 2,64     |
| » chauffé 1 h. à 55°              | 0,10      | 1,81                  | 5,91     |
| » " " " " " "                     | 60°       | 0,22                  | 2,52     |
| » " " " " " "                     | 62°       | 0,34                  | 4,08     |
| Sérum non chauffé .....           | 0,56      | 2,11                  | 1,33     |
| » chauffé 1 heure à 55°... ..     | 0,30      | 2,29                  | 2,75     |
| » " " " " " "                     | 60°... .. | 0,33                  | 5,37     |
| » " " " " " "                     | 62°... .. | gélification.         |          |

Les résultats consignés dans le tableau XXVI permettent de formuler, relativement aux propriétés comparées des exsudats et des sérums correspondants, un certain nombre de remarques qui diffèrent, par certains points, de celles faites à propos des transsudats :

1° La densité optique des exsudats est du même ordre de grandeur que celle des transsudats, quoique en général un peu inférieure. Elle est plus faible que celle des sérums correspondants, mais l'écart est beaucoup moindre qu'il l'était pour les transsudats, cette différence tenant à ce que la densité optique des sérums pour les sujets dont on a étudié les transsudats était très supérieure à celle des sujets dont on a étudié les exsudats. Par chauffage, la densité optique des transsudats augmente assez nettement.

2° La viscosité des exsudats est très supérieure à celle des transsudats, ce qui s'explique par la concentration beaucoup plus forte en protéines des exsudats, et elle est du même ordre de grandeur que celle des sérums. Corrélativement, alors que l'élévation de température ne modifie pas sensiblement la viscosité du transsudat, elle détermine un accroissement très net de la viscosité des exsudats, accroissement comparable à celui qui s'observe pour les sérums. Conformément à ce que l'on sait sur les relations qui existent entre la viscosité d'une solution colloïdale et le gonflement de ses particules, il semble égitime de conclure des variations précédentes que les protéines des exsudats s'hydratent et se gonflent sous l'influence du chauffage, le gonflement et l'hydratation allant en augmentant avec la température de chauffage.

3° Le coefficient  $\omega$  relatif aux exsudats est nettement supérieur à celui des sérums et *a fortiori*, à celui des transsudats. Dans les exemples rapportés ci-dessus il est environ deux fois plus grand pour les exsudats que pour les sérums correspondants ; sous l'influence du chauffage il n'éprouve que des variations peu importantes, comme d'ailleurs celui des sérums.

ETUDE DE SUSPENSIONS PRÉPARÉES  
A PARTIR DES PROTÉINES EXTRAITES DE SÉRUMS  
ET DE LIQUIDES ÉPANCHÉS.

En séparant par l'acétone à froid à l'aide de la méthode de M. Piettre l'ensemble des protéines contenues dans certains prélèvements de sérums ou de liquides épanchés et dissolvant ces protéines dans un volume d'eau égal à celui du prélèvement d'où elles avaient été extraites, nous avons obtenu des suspensions sur lesquelles nous avons déterminé, comme sur les sérums et les liquides épanchés, la densité optique  $h$  et la viscosité relative  $\eta/\eta_0$ .

Le tableau XXVII reproduit les résultats de ces mesures et les valeurs qu'elles permettent d'obtenir pour le coefficient  $\omega$ .

TABLEAU XXVII.

I. — Suspension de protéines extraites du sérum (Auffr...).

|                                     | $h$  | $\frac{\eta}{\eta_0}$ | $\omega$ |
|-------------------------------------|------|-----------------------|----------|
| non chauffée ....                   | 0,58 | 2,59                  | 1,63     |
| chauffée 1 heure à 55°..            | 0,36 | 2,56                  | 2,60     |
| »                    »        60°.. | 0,48 | 2,93                  | 2,23     |

Suspension de protéines extraites du liquide d'ascite.

|                          | h    | $\frac{\eta}{\eta_0}$ | $\omega$ |
|--------------------------|------|-----------------------|----------|
| non chauffée ....        | 1,36 | 1,18                  | 0,12     |
| chauffée 1 heure à 55°.. | 1,42 | 1,11                  | 0,08     |
| » » 60°..                | 1,44 | 1,13                  | 0,08     |
| » » 62°..                | 1,47 | 1,13                  | 0,08     |

II. — Suspension de protéines extraites du sérum (Bru...).

|                          | h    | $\frac{\eta}{\eta_0}$ | $\omega$ |
|--------------------------|------|-----------------------|----------|
| non chauffée ....        | 0,67 | 1,92                  | 0,97     |
| chauffée 1 heure à 55°.. | 0,69 | 2,04                  | 1,03     |
| » » 60°..                | 0,70 | 2,54                  | 1,32     |
| » » 62°..                | 0,72 | 2,75                  | 1,40     |

Suspension de protéines extraites du liquide d'hydrothorax.

|                          | h    | $\frac{\eta}{\eta_0}$ | $\omega$ |
|--------------------------|------|-----------------------|----------|
| non chauffée ....        | 0,66 | 1,22                  | 0,29     |
| chauffée 1 heure à 55°.. | 0,64 | 1,22                  | 0,30     |
| » » 60°..                | 0,70 | 1,25                  | 0,31     |
| » » 62°..                | 0,72 | 1,27                  | 0,32     |

III. — Suspension de protéines extraites du liquide d'ascite (Duq...).

|                          | h    | $\frac{\eta}{\eta_0}$ | $\omega$ |
|--------------------------|------|-----------------------|----------|
| non chauffée ....        | 0,35 | 1,57                  | 1,28     |
| chauffée 1 heure à 55°.. | 0,29 | 1,57                  | 1,54     |
| » » 60°..                | 0,31 | 1,61                  | 1,52     |
| » » 62°..                | 0,34 | 1,66                  | 1,48     |

IV. — Suspension de protéines extraites du liquide pleurétique (Tern...).

|                          | $h$  | $\frac{\eta}{\eta^0}$ | $\omega$ |
|--------------------------|------|-----------------------|----------|
|                          |      | $\frac{\eta}{\eta^0}$ |          |
| non chauffée ....        | 0,38 | 1,91                  | 1,70     |
| chauffée 1 heure à 55°.. | 0,40 | 2,06                  | 1,79     |
| » » 60°..                | 0,42 | 2,15                  | 1,81     |
| » » 62°..                | 0,45 | 2,55                  | 2,29     |

En comparant, lorsque cela est possible, les valeurs de  $h$ , de  $\eta/\eta^0$  et de  $\omega$  relatives aux suspensions ainsi préparées et aux prélèvements (sérums et liquides épanchés) d'où ces protéines ont été extraites, on constate qu'en général la densité optique  $h$  et la viscosité relative  $\eta/\eta^0$  sont beaucoup plus grandes pour les suspensions obtenues à partir des protéines séparées que pour les prélèvements d'où ces protéines ont été extraites, tandis que les valeurs du coefficient  $\omega$  n'éprouvent souvent que des variations assez faibles. Ces écarts semblent tenir à ce que dans la séparation des protéines par la méthode à l'acétone, on élimine la très grande majorité des sels que renferment les liquides traités et que, dans les suspensions obtenues en dissolvant ces protéines dans l'eau, les conditions physico-chimiques réalisées ne sont pas identiques à celles qui caractérisent les liquides d'où ces protéines avaient été extraites.

Cette remarque peut amener à penser que les différences que nous avons relevées au cours des expériences rapportées dans ce chapitre entre les propriétés physico-chimiques de divers liquides épanchés (transsudats ou exsudats) et celles des sérums correspondants, pourraient tenir non à des diffé-

rences dans la structure des diverses protéines (albumine, globuline, myxoprotéine) qui se trouvent dans les divers liquides épanchés et dans les sérums, mais plutôt à des différences dans les proportions relatives suivant lesquelles elles interviennent et à des écarts dans la concentration et la composition saline des milieux comparés.

REMARQUES SUR LA VARIATION DE LA DENSITÉ OPTIQUE  
QU'ÉPROUVENT DIVERS LIQUIDES NATURELS  
SOUS L'INFLUENCE DU CHAUFFAGE.

Sous l'influence du chauffage les diverses protéines contenues dans les sérums et dans les liquides épanchés éprouvent des transformations au cours desquelles leur volume augmente, soit par absorption d'eau, soit par accolement mutuel, ce qui entraîne un accroissement progressif de la viscosité et de la densité optique. L'accroissement de la viscosité se retrouve avec plus ou moins de netteté pour tous les liquides examinés ; il peut être parfois très faible ou inappréciable, mais on n'observe jamais par chauffage une diminution de la viscosité. Au contraire, on constate dans bien des cas, soit pour des sérums, soit pour des liquides épanchés, qu'un chauffage d'une heure à 55° entraîne une diminution de la densité optique. Il s'agit là d'un effet parasite venant contrebalancer l'influence sur la densité optique d'un grossissement éventuel des particules colloïdales et tenant à ce que le liquide non chauffé présente un certain trouble dû à une sorte d'émulsion de constituants lipoidiques qui disparaît par chauffage. Un tel trouble s'observe souvent sur les sérums qui ont été

prélevés chez des sujets n'ayant pas été préalablement soumis à un jeûne suffisant ; il est également fréquent pour les liquides épanchés , mais, qu'il s'agisse d'un sérum ou d'un liquide épanché, un chauffage d'une heure à 55° suffit à le faire disparaître. Dans tous les cas où un chauffage d'une heure à 55° détermine une diminution dans la densité optique d'un sérum ou d'un liquide épanché, on peut en conclure que le prélèvement examiné présente un trouble tenant à une sorte d'émulsification détruite par le chauffage. Le trouble disparaît par un chauffage d'une heure à 55° et le chauffage à 60° ou à 62° donne dans tous les cas une densité optique supérieure à celle que l'on obtient après chauffage à 55°.

Ainsi le chauffage d'une heure à 55° permet de reconnaître sur un milieu naturel, sérum ou liquide épanché, la présence d'une émulsion lipoïdique produisant un léger trouble, même si celui-ci paraît inappréciable à l'œil. On peut conclure à l'existence d'une telle émulsion chaque fois que le chauffage d'une heure à 55° entraîne une diminution de la densité optique du liquide examiné.



## Chapitre IV.

### ETUDE DE PROTEINES EXTRAITES DE QUELQUES LIQUIDES EPANCHES,

Il nous a paru intéressant de compléter l'étude des protéines extraites de divers liquides normaux qui a fait l'objet du chapitre II par celle des protéines provenant de liquides épanchés. Nous avons appliqué la méthode physico-chimique basée sur l'adsorption par le charbon à l'étude de la sérum-albumine et de la myxoprotéine extraites de liquides épanchés d'origine pathologique (ascites, pleurésie, hydrothorax) par la méthode de l'acétone à froid (1). Ces protéines ont été extraites par M. Maurice Piettre sur des épanchements provenant de malades en traitement dans le service de M. le Professeur Charles Achard, à l'Hôpital Cochin.

---

(1) Pour tous ces épanchements de faible teneur en protéines (2,2 à 3,8 p. 100), M. Piettre a été amené à modifier légèrement la technique décrite antérieurement à propos de l'extraction des protéines du sérum : à 100 cm<sup>3</sup> de liquide, on ajoute à froid 150 à 180 cm<sup>3</sup> d'acétone; les protéines précipitent sous forme de gros flocons qu'on laisse déposer vers — 10°; après avoir décanté et centrifugé à froid le dépôt protéinique, on le met en suspension dans une quantité d'eau variant suivant son poids de 30 à 50 cm<sup>3</sup>. La dispersion est totale bien que la suspension puisse être légèrement trouble par suite de l'élimination d'une partie des électrolytes. On obtient ainsi une suspension à laquelle s'applique sans modification la méthode à l'acétone telle qu'elle a été exposée précédemment.

La sérum-albumine était dissoute dans l'eau et la myxoprotéine dans une solution de chlorure de sodium à 8 g 5 par litre, la concentration en protéines étant dans tous les cas de 0 g 250 par litre. Nous donnons dans le tableau XXVIII les valeurs de la masse  $a$  de charbon nécessaire pour adsorber 1mg de sérum albumine ou de myxoprotéine.

TABLEAU XXVIII.

| Nature de la protéine             | $a$ |
|-----------------------------------|-----|
| Albumine : sérum normal .....     | 81  |
| ascite cirrhotique .....          | 80  |
| ascite lactescente .....          | 80  |
| ascite cirrhéotique .....         | 85  |
| pleurésie séro-fibrineuse .....   | 81  |
| hydrothorax .....                 | 85  |
| Myxoprotéine : sérum normal ..... | 38  |
| pleurésie séro-fibrineuse .....   | 36  |
| ascite lactescente .....          | 40  |
| hydrothorax (cardiopathie) .....  | 40  |

Les résultats précédents montrent qu'aux erreurs d'expériences près (dues principalement aux traces d'impuretés lipoidiques bien difficiles à éliminer des protéines extraites de liquides épanchés dont on ne dispose généralement que de faibles quantités), l'albumine et la myxoprotéine extraites par la méthode à l'acétone d'un sérum normal et de divers liquides épanchés se comportent de manière identique. Cette constatation s'accorde avec les résultats du chapitre précédent relatifs à la densité optique et à la viscosité des sérums normaux ou pathologiques et des divers liquides épanchés, qui

conduisaient à penser que les différences constatées entre les propriétés physico-chimiques de ces sérums et de ces liquides épanchés pouvaient tenir, non à des différences dans la structure même des protéines, mais plutôt à des différences dans les proportions relatives suivant lesquelles interviennent les diverses protéines (sérum-albumine, globuline et myxoprotéine) et dans la composition saline du milieu aqueux où elles sont en suspension.



## Chapitre V.

### ETUDE DES TRANSFORMATIONS EPROUVEES PAR LE SERUM AU COURS DU CHAUFFAGE.

Nous avons essayé d'appliquer à l'étude des transformations subies par le sérum de cheval normal au cours de son chauffage la méthode développée au chapitre II du livre premier de notre Travail, reposant sur l'adsorption par le charbon des molécules tensio-actives d'une solution et dont nous avons fait usage dans les chapitres précédents.

A priori, cependant, étant donné la variété d'éléments protéiniques présents dans le sérum et la richesse de celui-ci en électrolytes, il n'était point certain qu'on puisse parvenir à fixer régulièrement et totalement les divers constitutants protéiniques du sérum par un corps pulvérulent comme le charbon et à suivre cette adsorption par des mesures de tension superficielle. En réalité, ainsi qu'on le verra par les expériences rapportées dans ce chapitre, la méthode s'applique avec une régularité et une sûreté que nous n'avions pas osé espérer en entreprenant les recherches.

## ETUDE D'UN SÉRUM DE CHEVAL NON CHAUFFÉ.

Nos expériences ont porté sur du sérum de cheval dit Hémostyl, mis aimablement à notre disposition par le Dr Brocq Rousseu, membre de l'Académie de Médecine, à qui nous sommes heureux d'exprimer ici notre reconnaissance pour l'aide si précieuse qu'il a apportée à nos recherches en nous permettant d'utiliser des sérums dont les propriétés ne s'écartaient que très peu d'une certaine moyenne, qui étaient complètement débarrassés de toute trace d'hémoglobine et dont la conservation à la glacière pouvait être prolongée très longtemps sans inconvénient.

Le sérum était utilisé sous forme d'une dilution à 2 p. 1000 dans une solution de chlorure de sodium, à 8,5 g par litre pour éviter toute précipitation des constituants du sérum. Comme dans les expériences antérieures, le corps adsorbant utilisé était le charbon animal sec pour analyse exempt de cendres des établissements Merck. Le mode opératoire a été le suivant :

Dans des tubes de verre identiques bouchés à l'émeri, contenant tous le même volume (15 cm<sup>3</sup>) de la solution de sérum, on introduit des poids différents de charbon déterminés par une expérience préalable, de manière qu'avec la plus grande quantité de charbon utilisé l'adsorption des protéines soit totale. On agite pendant 2 heures très lentement, de manière à éviter toute formation de mousse, et on détermine, au moyen du tensiomètre de Lecomte du Noüy, les valeurs statiques de la tension superficielle après 2 heures de repos de chaque solution dans la cuve où doit s'effectuer la

mesure. Le tableau XXIX donne les valeurs de cette tension superficielle obtenues au cours de quelques séries de déterminations sur des solutions préparées à partir de diverses ampoules de sérum dit « Hémostyl ».

TABLEAU XXIX.

| Poids de charbon. | Tension superficielle. |      |      |
|-------------------|------------------------|------|------|
|                   | A                      | B    | C    |
| 80 .....          | 65                     | 65,9 | 65,8 |
| 100 .....         | 67,9                   | 68,2 | 68   |
| 120 .....         | 71                     | 71,4 | 71,3 |
| 140 .....         | 75,2                   | 75   | 75,1 |
| 160 .....         | 75,4                   | 75,4 | 75,4 |

Si l'on représente sur un graphique les valeurs de la tension superficielle  $y$  en fonction des masses  $x$  de charbon, on constate que les points relatifs aux échantillons de sérum provenant de diverses ampoules se placent exactement sur une même courbe, ce qui montre bien la grande constance de composition des divers échantillons d'Hémostyl. Cette courbe s'élève tout d'abord, mais elle tend vers une limite, dont l'ordonnée représente la tension superficielle du solvant (solution de Na Cl à 8g5 par litre), pour une certaine masse du corps adsorbant que l'on peut déterminer avec précision au moyen du calcul graphique, dont le principe a été indiqué antérieurement (voir p. 24). Le phénomène est tout à fait identique à celui qu'on observe par addition de charbon à une solution d'une substance pure comme la sérum-albumine, la ricine l'ovalbumine, etc. La courbe représentant  $y$  en fonction de  $x$  a exactement la même allure et tout se

passé bien comme si les diverses protéines contenues dans le sérum étaient groupées sous forme de particules, micelles ou molécules complexes, ayant une individualité propre, qu'on peut appeler, avec M. Lecomte du Noüy, *molécules sériques*.

ETUDE D'UN SÉRUM DE CHEVAL  
CHAUFFÉ A DIVERSES TEMPÉRATURES.

Il est naturel de penser que ces particules doivent être de forme dissymétrique comme les molécules de protéine qui les constituent et qu'elles se fixent sur le charbon par l'une des extrémités de leur chaîne. Toute transformation de sérum s'accompagnant d'un accolement de ces micelles par leurs extrémités devra entraîner une diminution de la masse de charbon nécessaire à l'adsorption. Nous avons pu suivre de cette manière les transformations se produisant dans le sérum par un chauffage prolongé à diverses températures : 55°, 58°, 60°, 62°.

Avant toute dilution, le sérum était chauffé successivement 1 h., 2 h., 3 h. ou 4 h. à ces diverses températures.

Le sérum ainsi chauffé était ensuite dilué dans la solution physiologique, de manière à réaliser une dilution à 2 p. 1000 et on déterminait dans les mêmes conditions que précédemment la masse A de charbon nécessaire pour adsorber l'ensemble des protéines.

Le tableau XXX donne, pour diverses durées de chauffage à 55°, 58°, 60° et 62°, la masse A de charbon exprimée en milligramme, nécessaire pour adsorber les particules sériques présentes dans les

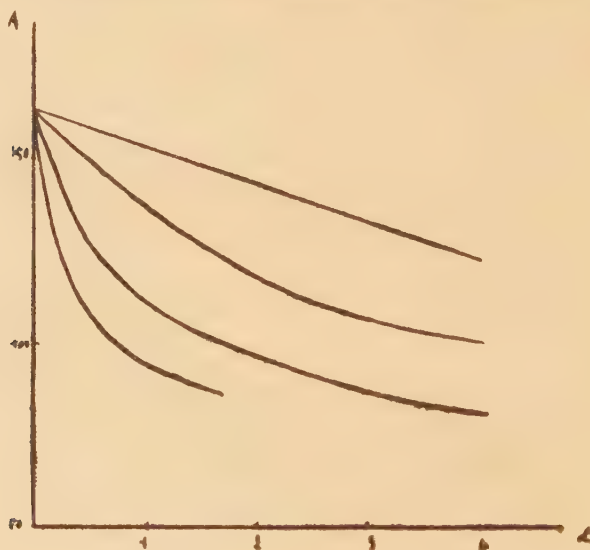
15 cm<sup>3</sup> de la solution qui contiennent  $15 \times 2/1.000 = 0,030$  cm<sup>3</sup>, soit 30 millimètres cubes de sérum ; les valeurs de A représentent donc les masses de charbon nécessaires pour adsorber les particules colloïdales contenues dans 30 millimètres cubes du sérum après les divers chauffages auxquels il a été soumis.

TABLEAU XXX.

| Durée de chauffage         | h     | $\eta$<br>—<br>$\eta^0$<br>— | A<br>— |
|----------------------------|-------|------------------------------|--------|
| Non chauffé .....          | 0,070 | 1,58                         | 160    |
| Chauffé 1 heure à 55° .... | 0,070 | 1,61                         | 153    |
| » 2 » » ....               | 0,075 | 1,72                         | 145    |
| » 3 » » ....               | 0,080 | 1,74                         | 131    |
| » 4 » » ....               | 0,090 | »                            | 123    |
| » 1 » 58° ....             | 0,070 | 1,79                         | 140    |
| » 2 » » ....               | 0,080 | 1,97                         | 117    |
| » 3 » » ....               | 0,090 | 2,15                         | 103    |
| » 4 » » ....               | 0,100 | 2,32                         | 103    |
| » 30 minutes à 60°         | 0,080 | 1,91                         | 122    |
| » 1 heure à 60° ....       | 0,100 | 2,21                         | 109    |
| » 2 » » ....               | 0,141 | 2,67                         | 100    |
| » 3 » » ....               | 0,190 | 3,18                         | 92     |
| » 4 » » ....               | 0,234 | 3,99                         | 75     |
| » 30 minutes à 62°         | 0,105 | 2,33                         | 103    |
| » 1 heure à 62° ....       | 0,150 | 2,91                         | 96     |
| » 1 h. 30 min. à 62°       | 0,190 | 3,74                         | 88     |
| » 2 heures à 62° ...       | 0,240 | 4,84                         | »      |
| » 3 » » ....               | 0,400 | 9,30                         | »      |

Si l'on admet que chaque particule de charbon fixe le même nombre de particules de sérum par une extrémité de leur chaîne, la décroissance des

valeurs de  $A$  montre que le nombre de ces particules diminue sous l'influence du chauffage, la diminution commençant à se faire sentir pour un chauffage d'une heure à  $55^{\circ}$ . Les valeurs de  $A$  relatives aux échantillons de sérum diversement chauffés peuvent être considérées comme proportionnelles au nombre de particules contenues dans l'unité de volume de sérum sous les divers états envisagés. Sur les courbes de la figure 6 qui représentent la variation de ces masses  $A$  en fonction des durées  $d$  de chauffage aux diverses températures, on voit que les valeurs de  $A$  diminuent à mesure que croissent la durée et la température de chauffage, d'au-



*Fig. 6.*

Courbes représentant comment varie la masse  $A$  de charbon nécessaire pour fixer les protéines d'une même quantité de sérum en fonction de la durée  $d$  de chauffage de celui-ci. Les courbes se superposent dans l'ordre des températures de chauffage :  $55^{\circ}$ ,  $58^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$  et  $62^{\circ}$ , la courbe la plus élevée correspondant à  $55^{\circ}$ .

tant plus vite que la température de chauffage est plus élevée ; les valeurs de A semblent tendre vers une même limite, atteinte d'autant plus vite que la température de chauffage est plus élevée.

De toute manière, il résulte des expériences précédentes que l'adsorption des protéines sériques par le charbon n'éprouve aucune discontinuité lorsqu'on chauffe le sérum progressivement pendant des temps prolongés à des températures comprises entre 55° et 62° ; en particulier on n'observe aucune variation brusque à la température pour laquelle on admet que se détruit le complément.

Les particules sériques grossissent régulièrement à mesure que croissent la durée et la température de chauffage. Pour de faibles durées de chauffage (5 ou 10 minutes) entre 55° et 62°, les variations de A et par suite du nombre des particules sériques sont relativement faibles. On retrouve ainsi un résultat signalé antérieurement par M. Lecomte du Noüy (1) qui a été conduit à admettre que pour de faibles durées de chauffage les molécules sériques se gonflent par adsorption d'eau sans modification de leur nombre. En réalité, il résulte de nos recherches qu'un chauffage prolongé doit entraîner une agglomération progressive des molécules sériques qui se soudent par une des extrémités de leur chaîne.

---

(1) Le Comte DE NOUY : « Annales de l'Institut Pasteur », t. 42, p. 742, 1929 ; t. 43, p. 749, 1929 ; t. 44, p. 109, 1930 ; t. 45, p. 251, 1930.



## Chapitre VI

### FLOCCULATION DES SOLUTIONS DE QUELQUES PROTEINES SERIQUES PAR LA RESORCINE

Les diverses protéines sériques en solution flocculent sous l'influence d'un grand nombre de réactifs et en particulier par l'addition de résorcine. Arthur Vernes (1) a étudié en détail la flocculation des sérums par ce réactif en faisant varier successivement: la concentration de la résorcine, le chauffage préalable des sérums, la température de flocculation, le taux de chlorure de sodium, la nature des sérums, etc... Il a été ainsi conduit à mettre au point une intéressante méthode de sérodiagnostic pour la tuberculose. Mais étant donnée la constitution complexe des sérums, il paraît bien difficile, sinon impossible, d'interpréter les résultats obtenus. Aussi nous-a-t-il semblé intéressant d'étudier d'une manière précise, en mettant en œuvre diverses techniques physicochimiques, la flocculation par

---

(1) On trouvera les nombreux mémoires d'Arthur Vernes et de ses collaborateurs dans la collection du « Bulletin des Archives de l'Institut Prophylactique », Masson, éditeur, Paris. Parmi les mémoires où le principe de la méthode est exposé, voir spécialement : VERNES, BRICQ et GAGER, *Travaux et publications de l'Institut prophylactique*, 1926, fasc. 4, p. 29, et 1931, t. 3, p. 118.

la résorcine de suspensions préparées à partir des diverses protéines que renferme le sérum sanguin, prises à l'état de pureté. Pour la préparation de ces suspensions nous avons utilisé les protéines séparées par la méthode à l'acétone, mises obligeamment à notre disposition par M. Piettre.

Les méthodes que nous avons mises en œuvre à cet effet nous paraissent susceptibles d'être utilisées à l'étude de la floculation des solutions de protéines par un grand nombre d'autres réactifs et sans doute aussi d'une manière plus générale à l'étude de la floculation des colloïdes lyophiles dont le mécanisme a été jusqu'ici assez peu envisagé par les expérimentateurs, la plupart des recherches relatives à la floculation des colloïdes ayant porté principalement sur les colloïdes hydrophobes de synthèse. Aussi au lieu de passer rapidement en revue la floculation des protéines sériques par les divers réactifs susceptibles de la provoquer, nous a-t-il paru plus intéressant de nous limiter à un seul réactif, la résorcine, et d'envisager les divers facteurs susceptibles d'intervenir dans cette floculation afin d'élucider si possible le mécanisme qui la régit.

#### PRINCIPE DES MÉTHODES UTILISÉES POUR L'ÉTUDE DE LA FLOCCULATION

1° *Variation de la densité optique au cours de la floculation.* — Si à la solution d'une protéine sérique on ajoute une solution de résorcine de concentration convenable, on détermine une transformation qui se traduit par un accroissement d'opacité de la solution, indiquant un grossissement des parti-

cules, qui entraîne dans certains cas la sédimentation de tout ou partie de la protéine dissoute.

Nous avons suivi cette floculation par la mesure en fonction du temps de la densité optique pour une radiation déterminée au moyen du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon, muni d'un écran vert wraten ayant son maximum de transparence pour la radiation  $\lambda = 0 \mu 532$ . Le temps mis par la suspension pour atteindre l'opacité limite peut être pris comme mesure de la durée de floculation dans les conditions de l'expérience; la valeur de la densité optique lorsque l'opacité limite est atteinte renseigne sur la quantité de protéine précipitée et sur l'état de dispersion de ces protéines.

*2° Variation de l'indice de réfraction.* — Pour obtenir des renseignements sur les transformations dont s'accompagne cette floculation, nous avons procédé à des mesures d'indice de réfraction au moyen du réfractomètre interférentiel de Zeiss qui permet de comparer d'une manière très précise les indices des deux liquides A et B disposés dans deux compartiments d'une cuve traversés par les deux faisceaux interférents.

Bien entendu les comparaisons ne pouvaient porter que sur le liquide obtenu après sédimentation et parfois après centrifugation du mélange des solutions de protéine et de résorcine.

Si à une solution de protéine de concentration  $2 \alpha$  on ajoute un égal volume d'une solution de résorcine de concentration  $2 \rho$ , on réalise un mélange dans lequel la protéine entre sous la concentration  $\alpha$  et la résorcine sous la concentration  $\rho$ ; après floculation, sédimentation et, s'il y a lieu, cen-

trifugation, on introduit le liquide surnageant dans le compartiment *B* de la cuve réfractométrique, la cuve *A* étant remplie d'une solution de résorcine de concentration  $\rho$  (1).

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES  
RELATIVES A LA VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION  
SUSCEPTIBLE DE SE PRODUIRE PAR LA FLOCCULATION

Afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux auxquels pourra nous conduire l'étude de la variation qu'éprouve l'indice de réfraction par la floculation, il n'est peut-être pas inutile d'envisager tout d'abord théoriquement quelques-unes des éventualités susceptibles de se présenter.

Désignons par  $\alpha$  l'accroissement d'indice par rapport à celui de l'eau pour une solution de protéine à 1 g. par litre, et par  $r$  l'accroissement d'indice pour une solution de résorcine ayant la même concentration de 1 g. par litre ; pour de faibles concentrations, les variations d'indice sont proportionnelles à la concentration, ainsi que nous l'avons vérifié directement.

L'indice de la solution de résorcine introduite dans la cuve *A* est donc :

$$n_1 = n_0 + r \rho$$

$n_0$  désignant l'indice de l'eau.

L'indice du liquide introduit dans la cuve *B* dépendra évidemment des phénomènes qui se seront produits au cours de la floculation.

a) Supposons que le phénomène de la floculation consiste en une combinaison stœchiométrique entre

---

(1)  $\alpha$  et  $\rho$  peuvent être évalués en gramme par litre.

la résorcine et la protéine fournissant un composé insoluble.

Si la résorcine est en excès, toute la protéine se combine à elle pour donner un composé insoluble qui se dépose et n'intervient pas dans la valeur de l'indice.

Désignons par  $k$  la masse de résorcine qui se combine à un gramme de protéine : les  $\alpha$  grammes de protéine fixent  $k \alpha$  grammes de résorcine ; il en reste donc par  $\text{cm}^3$  dans la cuve  $B$ .

$$\rho - k \alpha$$

et l'indice de la solution est :

$$n_s = n_0 + r (\rho - k \alpha)$$

La différence  $\Delta = n_s - n_i$  entre l'indice des solutions renfermées dans les deux compartiments de la cuve réfractométrique, différence que fournit directement le réfractomètre interférentiel, sera :

$$\Delta = r (\rho - k \alpha) - r \rho = - r k \alpha$$

La différence d'indice demeure constante pour une concentration donnée de la solution de protéine, à la condition toutefois que les valeurs de  $\rho$  soient supérieures à une certaine limite.

Si la quantité de résorcine introduite dans la cuve  $B$  est insuffisante pour précipiter toute la protéine, il ne reste plus de résorcine dans le liquide de la cuve  $B$  mais seulement de la protéine, les  $\rho$  grammes de résorcine se sont combinés à  $\rho/k$  grammes de protéine il reste  $\alpha - \rho/k$  gramme de protéine par litre, donnant un indice égal à :

$$n_s + a \left( \alpha - \frac{\rho}{k} \right)$$

La différence d'indice  $\Delta = n_2 - n_1$  entre les liquides des deux cuves est :

$$\Delta = a \left( \alpha - \frac{\rho}{k} \right) - r \rho = a \alpha - \rho \left( r + \frac{a}{k} \right)$$

Lorsqu'on fait croître la concentration  $\rho$  de résorcine en laissant invariable la concentration  $\alpha$  de la protéine, la différence d'indice  $\Delta$  décroît d'abord linéairement en fonction de  $\rho$  ; la courbe représentant  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  est une droite de coefficient angulaire  $-(r + a/k)$  qui part de  $\Delta = a \alpha$  pour  $\rho = 0$ , rencontre l'axe des abscisses pour :

$$\rho = \frac{a \alpha}{r + \frac{a}{k}}$$

Dans l'hypothèse faite, la courbe représentant  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  pour une concentration  $\alpha$  donnée devra donc avoir la forme de la figure 7.



Fig. 7.

b) Les calculs précédents sont relatifs au cas où la combinaison entre la protéine et la résorcine serait irréversible. Si cette combinaison était réversible et limitée par la décomposition inverse du produit formé, l'étude de la réaction pourrait être faite par application de la loi d'action des masses.

Admettons que la protéine et la résorcine forment une combinaison stœchiométrique  $A R^m$  suivant l'équation :



En vertu de la loi d'action des masses, lorsque l'équilibre est atteint, il existe entre les concentrations moléculaires  $[A]$ ,  $[R]$  et  $[A R^m]$  une relation de la forme :

$$\frac{[A] [R]^m}{[A R^m]} = k \quad (1)$$

le coefficient  $k$  étant uniquement fonction de la température. Si la combinaison  $A R^m$  est peu soluble, sa concentration dans la solution est limitée par sa solubilité  $s$  très vite atteinte et l'on a :

$$[A] [R]^m = k s$$

et comme la concentration  $s$  est elle-même fonction de la température, on a finalement :

$$[A] [R]^m = K \quad (2)$$

Soient  $\alpha$  et  $\rho$  les concentrations moléculaires (1) initiales de protéine et de résorcine et  $x$  la concentration de la combinaison formée. Lorsque l'équilibre est rétabli il reste par unité de volume :

$$\begin{aligned} \alpha - x & \text{ molécules de protéine.} \\ \rho - m x & \text{ molécules de résorcine.} \end{aligned}$$

---

(1)  $\alpha$  et  $\rho$  n'ont pas ici les mêmes significations que dans le paragraphe *a* et *b*; ils expriment la concentration non en grammes par litre mais en molécules-grammes par litre, comme cela est nécessaire pour l'application de la loi d'action des masses.

L'équation (2) s'écrit alors :

$$(\alpha - x) (\rho - m x)^m = K \quad (3)$$

Si l'on opère en présence d'un grand excès de résorcine, d'autant plus facile à réaliser que la masse moléculaire de la résorcine est très inférieure à celle de la protéine, en sorte que  $\rho$  est considérable par rapport à  $x$  à égalité des concentrations en gramme par litre, on peut négliger  $m x$  par rapport à  $\rho$  et la relation (3) devient :

$$(\alpha - x) \rho^m = K \quad (4)$$

Il reste donc dans la solution après dépôt de la combinaison  $A R^m$  formée :

$$\begin{aligned} \alpha - x & \text{ molécules de protéines} \\ \rho - m x & \text{ molécules de résorcine.} \end{aligned}$$

L'indice de la solution sera, endésignant par  $a$  et  $r$  les accroissements d'indice relatifs à la protéine et à la réorcine pour une concentration moléculaire égale à l'unité de ces constituants :

$$n_s = n_o + (\alpha - x) a + (\rho - m x) r$$

L'indice de la solution de comparaison étant :

$$n_1 = n_o + \rho r$$

on a :

$$\Delta = (\alpha - x) a - m x r \quad (5)$$

Or de l'équation (4) on tire :

$$(\alpha - x) = \frac{K}{\rho^m}$$

et

$$x = \alpha - \frac{K}{\rho^m}$$

d'où :

$$\Delta = \frac{K}{\rho^m} a - m \left( \alpha - \frac{K}{\rho^m} \right) r = \frac{K}{\rho^m} (a + m r) - m \alpha r$$

$\Delta$  diminue lorsque  $\rho$  croît suivant une fonction d'allure hyperbolique et tend pour  $\rho$  très grand vers une limite égale à  $-m \alpha r$ .

Comme cas particulier, on peut envisager celui où  $m$  est égal à l'unité, la protéine et la résorcine se combinant moléculairement. Dans ce cas la relation traduisant la loi d'action des masses sera :

$$(\alpha - x) (\rho - x) = K \quad (3 \text{ bis})$$

c'est-à-dire :

$$x^2 - (\alpha + \rho) x + \alpha \rho - K = 0$$

d'où l'on tire :

$$\begin{aligned} x &= \alpha + \rho + \frac{\sqrt{(x + \rho)^2 - 4 \alpha \rho + 4 K}}{2} \\ &= (\alpha + \rho) + \frac{\sqrt{(\alpha - \rho)^2 + 4 K}}{2} \end{aligned}$$

La différence  $\Delta$  d'indice entre les deux compartiments de la cuve interférométrique :

$$\Delta = (\alpha - x) a - r x$$

devient :

$$\begin{aligned} \Delta &= (\alpha - \rho - \frac{\sqrt{(\alpha - \rho)^2 + 4 K}}{2}) a \\ &\quad - (\alpha + \rho + \frac{\sqrt{(\alpha - \rho)^2 + 4 K}}{2}) r \end{aligned}$$

qui pour des valeurs considérables de  $\rho$  peut s'écrire :

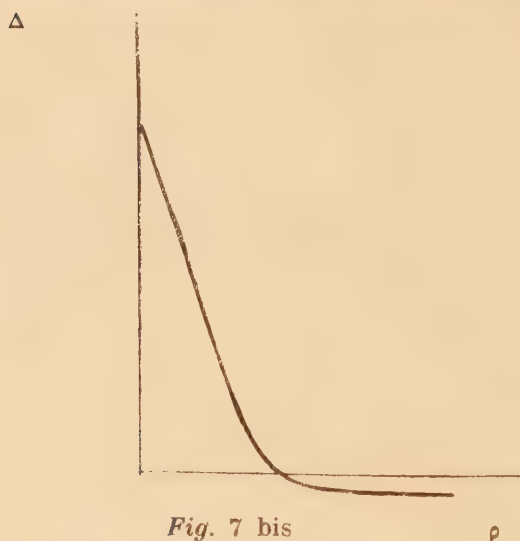
$$\Delta = (a + r) \frac{K}{\rho} - \alpha r$$

La variation  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  sera représentée par une courbe analogue à celle de la figure 7 bis qui rappelle celle de la figure 7 avec cette diffé-

rence qu'aucune partie n'est rigoureusement rectiligne. Nous verrons que les courbes expérimentales représentant  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  se rapprocheront de l'hyperbole de la figure 7 bis.

c) Cependant d'autres hypothèses, en l'absence de toute combinaison stœchiométrique, conduiraient à des résultats analogues :

1° On pourrait admettre que la présence de résorcine diminue la solubilité de la protéine dans l'eau, tout comme le fait l'alcool en déterminant une cer-



taine dénaturation de la protéine, la diminution de solubilité étant proportionnelle à la quantité de résorcine introduite et la solubilité devenant nulle à partir d'une certaine concentration de la résorcine. Dans ces conditions, la protéine précipiterait encore d'une manière

croissante, à mesure qu'augmente la concentration en résorcine en fixant en même temps par adsorption une certaine quantité de résorcine et la courbe de la variation de  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  serait analogue à celle des figures 7 et 7 bis.

2° On pourrait admettre que la protéine fixe la résorcine par adsorption en donnant un complexe dont la solubilité diminuerait rapidement à mesure qu'augmenterait la quantité de résorcine fixée et deviendrait nulle à partir d'une certaine limite de cette quantité de résorcine. Là encore la variation de  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  serait analogue à celle représentée par les courbes des figures 7 et 7 bis.

#### FLOCCULATION DE SOLUTIONS DE SÉRUM-ALBUMINE

##### PAR LA RÉSORCINE

1. *Etude de la densité optique d'un mélange de solutions d'albumine et de résorcine.* — A 5 cm<sup>3</sup> de solution d'albumine à 0 g. 5 pour 100 on ajoute un égal volume d'une solution de résorcine à diverses concentrations  $c = 2\rho$  (la concentration de la résorcine dans le mélange est  $\rho = c/2$ ), et l'on étudie au photomètre de Vernes, Bricq et Yvon la variation de la densité optique  $h$  du liquide en fonction du temps  $t$  qui s'est écoulé après le mélange des deux solutions. Le tableau XXXI résume les résultats obtenus.



On voit que dans tous les cas la densité optique croît en fonction du temps pour atteindre au bout d'un certain temps  $\theta$  une valeur limite  $\delta$ , la sédimentation se produit à partir de cet instant, soit spontanément, soit plus rapidement, par centrifugation.

Dans le tableau XXXII on a relevé pour les diverses valeurs de  $\rho$  (concentration en résorcine dans le mélange) les valeurs correspondantes de  $\theta$  et de  $\delta$ .

TABLEAU XXXII

*Concentration d'albumine dans le mélange :*  
0,25 pour 100.

| $\rho$ | $\delta$ | $\theta$     |
|--------|----------|--------------|
| 0,50   | 0,09     | 2 h. 40 min. |
| 0,75   | 0,78     | 2 » 9 »      |
| 0,875  | 1,63     | 1 » 40 »     |
| 1      | 2,28     | 40 »         |
| 1,125  | 3,30     | 10 »         |
| 1,250  | 3,50     | 6 »          |

Sur les graphiques (fig. 8 et 9) on a représenté, pour les valeurs de  $\rho$  inférieures à 1,25 p. 100, les variations de  $\theta$  et de  $\delta$  en fonction de  $\rho$  ; lorsque la concentration  $\rho$  devient supérieure à 1,25 pour 100, la floculation est à peu près instantanée et il est impossible de mesurer l'opacité limite atteinte par le mélange.

Si l'on admet que, lorsque l'opacité limite est réalisée, les particules d'albumine ont la même grosseur moyenne dans tous les cas, l'accroissement sensiblement linéaire qu'éprouve cette opacité à mesure que croît la concentration de la résorcine,

semble indiquer que, pour des valeurs de  $\rho$  inférieures à 1,25, la quantité d'albumine précipitée est proportionnelle à la concentration de la résorcine introduite.

Nous avons répété des mesures analogues en faisant varier la concentration de l'albumine. dans le mélange. Dans les expériences ci-dessus rapportées, cette concentration était de 0 g 25 pour 100. Avec une concentration de 0 g 375, les résultats obtenus sont peu différents : pour des concentrations  $\rho$  de résorcine supérieures à 2 pour 100, la floculation est instantanée : pour  $\rho = 1$  pour 100 et  $\rho = 0,5$  pour 100, on a une floculation lente dont on peut suivre la variation de la densité optique  $h$  en

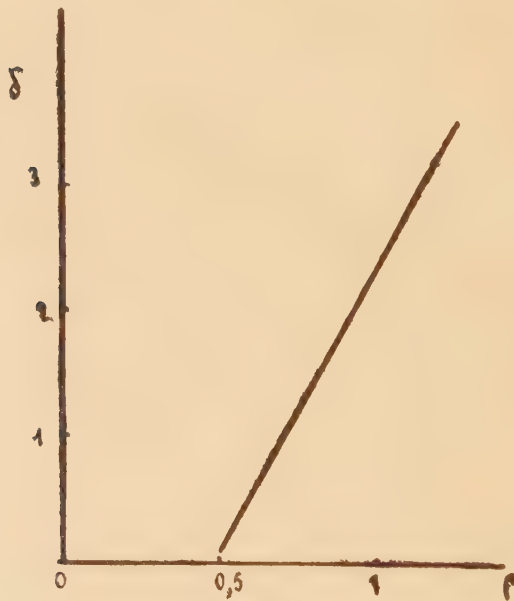


Fig. 8.

fonction de  $t$  ; le tableau XXXIII donne les résultats des mesures faites.

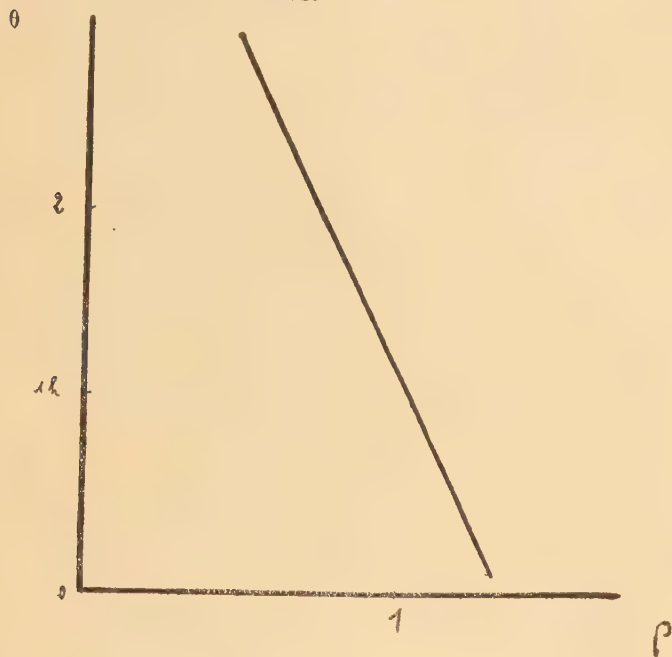


Fig. 9.

TABLEAU XXXIII.

*Concentration d'albumine dans le mélange :*  
0 g. 375 pour 100.

| $\rho = 1$ |      | $\rho = 0,5$ |       |
|------------|------|--------------|-------|
| t.         | h.   | t.           | h.    |
| 2 min.     | 2,63 | 1 min.       | 0,01  |
| 5 »        | 3,   | 8 »          | 0,12  |
| 8 »        | 3,18 | 25 »         | 0,14  |
| 11 »       | 3,21 | 40 »         | 0,15  |
| 21 »       | 3,21 | 1 h.         | 0,15  |
| 33 »       | 3,21 | 1 h. 10 »    | floc. |
| 40 »       | floc |              |       |

2. *Etude réfractométrique.* — Pour apprécier quantitativement les transformations produites par la floculation, nous avons mesuré la différence  $\Delta = n_1 - n_2$  entre : 1° l'indice  $n_1$  que possède après floculation et sédimentation le mélange obtenu par addition à volumes égaux d'une solution de résorcine de concentration  $2\rho$  et d'une solution d'albumine de concentration  $2\alpha$  ; 2° l'indice  $n_2$  d'une solution de résorcine de concentration  $\rho$ . Le tableau XXXIV fournit le résultat de ces mesures.

TABLEAU XXXIV.

*Variation de l'indice de réfraction  
au cours de la floculation par la résorcine.*

| $\rho$ | $\Delta$         |                  |                  |                  |                |
|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
|        | $\alpha = 0,125$ | $\alpha = 0,181$ | $\alpha = 0,250$ | $\alpha = 0,375$ | $\alpha = 0,5$ |
| 0      | 110              | 156              | 193              | 313              | 413            |
| 0,5    | 107              | 152              | 181              | 311              | 402            |
| 1      | 99               | 140              | 166              | 260              | 292            |
| 2      | 49               | 43               | 49               | 49               | 41             |
| 2,5    | — 11             | — 4              | — 8              | — 8              | — 10           |
| 3,75   | — 13             | — 16             | — 16             | — 16             | — 15           |
| 4,5    | — 16             | — 16             | — 16             | — 16             | — 15           |
| 5      | — 16             | — 16             | — 16             | — 16             | — 15           |

Les courbes de la figure 10 représentent les variations de  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  pour diverses valeurs de  $\alpha$  (1). Dans tous les cas, pour les très fortes concentrations en résorcine, l'indice du liquide provenant du mélange floculé est légèrement inférieur à celui correspondant à la résorcine intro-

(1) Pour éviter la confusion, on a représenté seulement les courbes relatives à  $\alpha = 0,125$ ,  $\alpha = 0,250$ , et  $\alpha = 0,500$ ; les autres courbes se placent entre celles-ci.

duite, comme s'il y avait une légère fixation de résorcine par l'albumine. Mais cette fixation est très faible et varie peu avec la concentration de l'albumine ; elle correspond à environ 16 divisions du compensateur de l'appareil, ce qui, pour 100 cm<sup>3</sup> de solution, correspond à la disparition de 0 g 01 de résorcine.

Les courbes représentant  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  sont analogues aux courbes théoriques indiquées sur les figures 7 et 7 bis. Toutefois leur interprétation paraît assez délicate. La variation de  $\Delta$  en fonction de  $\rho$  s'accorderait assez bien avec une combinaison stoechiométrique d'albumine et de résorcine, mais pourrait aussi faire penser à une dénaturation de l'albumine, suivie d'une floculation, au cours de

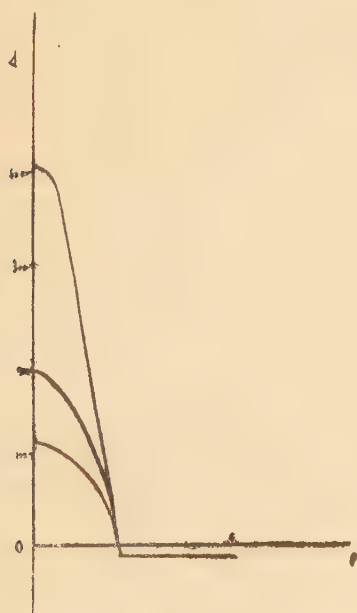


Fig. 10.

laquelle se produirait une adsorption de résorcine. On pourrait encore admettre que l'albumine fixe la résorcine par adsorption, la quantité de résorcine fixée, toujours extrêmement faible, allant en augmentant avec la concentration de la résorcine et tendant vers une limite pour une valeur de  $\rho$  qui croît légèrement avec la concentration de l'albumine : l'albumine saturée de résorcine se présente comme insoluble dans l'eau, la solubilité du produit d'adsorption albumine-résorcine allant en diminuant au fur et à mesure que croît la proportion de résorcine fixée.

3. *Réversibilité du phénomène.* — La fixation de la résorcine par l'albumine semble réversible. Si on décante le précipité et qu'on le mette en présence d'eau, la résorcine s'élimine et l'albumine devient soluble. Toute l'albumine repasse ainsi à l'état de solution comme le montre l'expérience suivante :

A 25 cm<sup>3</sup> d'une solution d'albumine à 0 g 500 pour 100, on ajoute 25 cm<sup>3</sup> d'une solution de résorcine à 7 pour 100. Le précipité, après centrifugation et décantation, est mis au contact d'un volume d'eau égal à environ 40 cm<sup>3</sup> ; il se dissout intégralement et sans laisser de résidu. Après avoir mis la solution à dialyser pendant 6 jours sur cellophane pour éliminer la résorcine, on a complété son volume à 50 cm<sup>3</sup> et mesuré son indice à l'interféromètre par rapport à l'eau. En valeur relative, cet indice par rapport à l'eau est de 180 divisions du compensateur de l'appareil alors que l'indice de la solution d'albumine à 0 g. 25 % est 188. On voit donc que l'on retrouve en solution, après élimination de

la résorcine par dialyse, la quasi totalité de l'albumine utilisée. Cette réversibilité du phénomène permet d'éliminer l'hypothèse que la résorcine déterminerait une dénaturation de l'albumine et on peut en conclure que la résorcine doit agir sur l'albumine en donnant avec elle soit une combinaison stœchiométrique régie par la loi d'action des masses, soit un complexe d'adsorption.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Les expériences précédentes sur la floculation de l'albumine par la résorcine ayant été faites à des températures voisines de 16°, il nous a paru intéressant d'examiner l'influence de la température sur le phénomène. Pour cela nous avons fait trois séries de mesures sur des mélanges de solution d'albumine et de résorcine sous une concentration d'albumine  $\alpha = 0,25$  et des concentrations de résorcine  $\rho_1 = 2$  et  $\rho_2 = 1,50$  : à 0°, à 13°5 et à 26°. Avant leur mélange les solutions de résorcine et d'albumine étaient portées à la température voulue et le mélange était ensuite maintenu à cette température jusqu'à sédimentation du complexe albumine - résorcine. Le tableau XXXV donne pour ces diverses températures et pour les deux concentrations de résorcine utilisées les valeurs de la différence  $\Delta = n_2 - n_1$  entre l'indice  $n_2$  du mélange après floculation et centrifugation et l'indice  $n_1$  d'une solution de résorcine ayant les concentrations  $\rho_1$  ou  $\rho_2$  réalisées dans le mélange avant floculation.

TABLEAU XXXV

| Température | $\Delta$ |          |
|-------------|----------|----------|
|             | $\rho^1$ | $\rho^2$ |
| 26°         | 54       | 125      |
| 18°5        | 52       | 111      |
| 0°          | 5        | 32       |

On voit que la solubilité du complexe albumine-résorcine diminue notablement à mesure que la température s'abaisse ; un abaissement de température favorise donc beaucoup la floculation de l'albumine par la résorcine. On peut s'en rendre compte directement d'une manière très simple. Si l'on porte dans la glace le mélange d'une solution d'albumine et de résorcine dans des conditions convenables pour que la floculation soit possible, on voit aussitôt l'opacité augmenter brusquement comme s'il s'était produit lors de l'introduction dans la glace une précipitation nouvelle du complexe albumine-résorcine.

Cependant une variation de la température de quelques degrés n'entraîne qu'une modification relativement faible des conditions de floculation. Ainsi on a mélangé à volumes égaux une solution de sérum albumine de bœuf à 0 g. 250 pour 100 et une solution de résorcine à 2 pour 100, les réactifs étant pris à 4°, à 18° et à 26°. Les mélanges obtenus étant ensuite portés à la température du laboratoire (18°), on a suivi en fonction du temps leur variation de densité optique. Cette densité était au début de la floculation plus grande pour le mélange effectué à 4° que pour les mélanges effectués à 18°

et à 26° ; mais au fur et à mesure que le mélange prend la température du laboratoire les écarts vont en diminuant entre les opacités des trois mélanges. C'est ce que montrent les résultats consignés dans le tableau XXXVI.

TABLEAU XXXVI

| Temps  | Densité optique h des mélanges effectués à |      |      |
|--------|--------------------------------------------|------|------|
|        | 4°                                         | 18°  | 26°  |
| 2 min. | 1,48                                       | 0,96 | 1,54 |
| 5 »    | 1,70                                       | 1,24 | 1,10 |
| 10 »   | 1,96                                       | 1,50 | 1,40 |
| 15 »   | 2,04                                       | 1,68 | 1,60 |
| 20 »   | 2,16                                       | 1,82 | 1,72 |
| 25 »   | 2,18                                       | 1,92 | 1,82 |
| 30 »   | 2,18                                       | 1,98 | 1,93 |
| 35 »   | floc.                                      | 2,00 | 1,94 |

Ainsi une élévation de température rend la floculation plus lente et diminue l'opacité limite atteinte. Il est donc essentiel, pour obtenir des résultats comparables, d'opérer toujours à la même température ou tout au moins à des températures très voisines.

FLOCCULATION DE L'ALBUMINE PAR LA RÉSORCINE EN PRÉSENCE DE SELS. — Nous avons recherché l'influence que peut exercer sur la floculation de l'albumine par la résorcine l'addition de quelques sels à la solution d'albumine.

1° *Influence de Na Cl.* — Nous avons préparé une solution de Na Cl à 7 g. 5 par litre avec laquelle nous avons dilué à volumes égaux une solution d'albumine à 1 pour 100 afin d'obtenir ainsi une

solution d'albumine dont la concentration soit 0 g. 5 pour 100.

Ayant préparé un mélange contenant 5 cm<sup>3</sup> de solution d'albumine à 1 pour 100, 5 cm<sup>3</sup> de la solution de Na Cl à 15 g. par litre et 10 cm<sup>3</sup> d'eau nous avons comparé l'indice de ce mélange à celui d'une solution contenant 5 cm<sup>3</sup> de Na Cl à 15 g. par litre et 15 cm<sup>3</sup> d'eau ; la différence d'indice ainsi obtenue représente l'accroissement d'indice produit par l'albumine dans une solution de chlorure de sodium à 3 g. 750 par litre ; en valeur relative de l'interféromètre l'accroissement est 192 divisions du compensateur alors que la même concentration en albumine dans l'eau donne un accroissement de 193. Il faut en conclure que l'albumine ne fixe pas par adsorption de quantités appréciables de chlorure de sodium. (1)

---

(1) C'est ce que nous avons vérifié directement d'une manière très précise. Nous avons préparé une solution de chlorure de sodium à 2 gr. 4 par litre et une solution d'albumine à 0 g. 5 pour 100. Nous avons ensuite dilué de moitié ces solutions avec de l'eau distillée et déterminé à l'interféromètre la différence d'indice entre ces solutions ainsi diluées et l'eau. Nous avons ainsi trouvé :

pour la solution de chlorure de sodium à 1 gr. 2 par litre : 116 ;

pour la solution d'albumine à 0 gr. 25 pour 100 : 201.

Ayant ensuite mélangé à volumes égaux la solution de chlorure de sodium à 2 gr. 4 par litre et la solution d'albumine à 0 gr. 5 pour 100, nous avons obtenu un mélange dans lequel le chlorure de sodium se trouvait à la dose de 1 gr. 2 par litre et l'albumine sous celle de 0 gr. 25 pour 100 ; la comparaison entre l'indice de ce mélange à celui de l'eau a fourni 318 divisions de l'interféromètre, valeur égale à la somme des indices :

$$201 + 116 = 317$$

que donnent séparément le chlorure de sodium et l'albumine introduits dans le mélange,

L'étude de la floculation de l'albumine par la résorcine au moyen du photomètre montre que la présence de chlorure de sodium a pour effet de réduire la quantité d'albumine précipitée. Pour la même concentration de résorcine, la vitesse de sédimentation et l'opacité limite atteinte sont notablement diminuées par la présence de chlorure de sodium. Ainsi, tandis qu'en l'absence de chlorure de sodium un mélange contenant 10 cm<sup>3</sup> de solution d'albumine à 0 g. 5 pour 100 et 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de résorcine à 5 pour 100 ( $\rho = 2,50$  pour 100 dans le mélange) flocule instantanément, le mélange contenant 5 cm<sup>3</sup> de solution d'albumine à 1 pour 100, 5 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure de sodium à 15 g. par litre et 10 cm<sup>3</sup> de solution de résorcine à 5 pour 100 a donné au photomètre les densités optiques suivantes en fonction du temps.

| t.      | h.   |
|---------|------|
| 11 min. | 2,16 |
| 27 »    | 2,28 |
| 42 »    | 2,28 |

La durée de floculation et l'opacité limite atteinte sont assez voisines de celles qu'on obtient en l'absence de chlorure de sodium lorsqu'on mélange à volumes égaux une solution d'albumine à 0 g. 5 pour 100 et une solution de résorcine à 2 pour 100 (ce qui correspond à une concentration de résorcine dans le mélange :  $\rho = 1$  pour 100).

La diminution de la précipitabilité de l'albumine par la résorcine en présence de chlorure de sodium a été confirmée par des mesures à l'interféromètre, comme le montrent les résultats consignés dans le tableau XXXVII qui donne pour diverses valeurs de la concentration  $\rho$  de la résorcine dans le

mélange les différences d'indice  $\Delta = n_2 - n_1$  entre l'indice  $n_2$  du mélange après floculation et centrifugation et l'indice  $n_1$  d'une solution de résorcine de concentration  $\rho : 1^\circ$  en présence de chlorure de sodium,  $2^\circ$  en l'absence de ce sel.

TABLEAU XXXVII

| $\rho$ | $\Delta$             |                       |
|--------|----------------------|-----------------------|
|        | en présence de Na Cl | en l'absence de Na Cl |
| 0      | 192                  | 193                   |
| 2      | 109                  | 36                    |
| 2,5    | 97                   | — 8                   |
| 4,5    | 0                    | — 16                  |
| 5      | 0                    | — 16                  |
| 6,25   | 0                    | — 16                  |

Ainsi le chlorure de sodium agit comme s'il augmentait la solubilité du complexe albumine - résorcine, ou comme s'il diminuait la fixation de résorcine par l'albumine.

*2° Influence des sels présents dans le sérum.* — Afin d'obtenir quelques indications sur le mécanisme de la précipitation de l'albumine dans le sérum, nous avons étudié la floculation de l'albumine en présence du mélange de sels existant normalement dans le sérum humain. D'après M. le Professeur Douris (1), un tel sérum renferme en moyenne par litre :

|                                         |          |
|-----------------------------------------|----------|
| Na Cl .....                             | 5,546 g. |
| K Cl .....                              | 0,259 »  |
| SO <sup>4</sup> K <sup>2</sup> .....    | 0,281 »  |
| PO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> H ..... | 0,272 »  |
| Na OH à l'état de carbonate .....       | 1,532 »  |
| PO <sup>4</sup> Ca .....                | 0,298 »  |
| PO <sup>4</sup> Mg .....                | 0,218 »  |

(1) DOURIS : *Guide pratique pour l'analyse du sang*, p. 280, Vigot, 1925.

Nous avons préparé une solution contenant les poids des divers sels indiqués dans le tableau ci-dessus mais dilué dans 500 g. d'eau (liqueur A). En mélangeant cette liqueur avec un égal volume de solution d'albumine, on ramène les concentrations des divers sels aux valeurs qu'elles ont dans le sérum.

On a étudié la floculation par la technique suivante : à 5 cm<sup>3</sup> de solution d'albumine à 1 g. pour 100 on ajoute 5 cm<sup>3</sup> de la liqueur A ou de cette liqueur diluée dans un rapport connu et 10 cm<sup>3</sup> de résorcine à 5 pour 100.

Quand on utilise la liqueur A non diluée ou diluée de manière à ramener les concentrations à la moitié ou au quart de leur valeur initiale, on n'observe aucune floculation.

Dans le tableau XXXVIII on a indiqué les valeurs de la densité optique à divers instants *t* en utilisant dans les conditions qui viennent d'être précisées la liqueur A diluée au huitième, au seizième et au trente-deuxième de sa concentration initiale.

TABLEAU XXXVIII

| Liquueur A à 1/8 |      | Liquueur A 1/16 |      | Liquueur A à 1/32 |      |
|------------------|------|-----------------|------|-------------------|------|
| t.               | h.   | t.              | h.   | t.                | h.   |
| 18 min.          | 0,07 | 3 min.          | 0,39 | 1 min.            | 1,37 |
| 42 »             | 0,09 | 20 »            | 0,68 | 3 »               | 1,49 |
| 1 h. 20 »        | 0,13 | 35 »            | 0,68 | 5 »               | 1,74 |
|                  |      | 53 »            | 0,72 | 7 »               | 1,85 |
|                  |      | 1 h. 17 »       | 0,77 | 22 »              | 2,11 |
|                  |      | 2 h.            | 0,77 | 48 »              | 2,11 |

Ainsi la présence des sels contenus dans le sérum

diminue-t-elle dans des proportions considérables la floculation de l'albumine par la résorcine. Tout se passe comme si les sels ajoutés augmentaient notablement la solubilité du complexe albumine - résorcine ou atténuait la fixation de résorcine par l'albumine. Pour préciser l'importance que peut jouer la concentration en ions hydrogène dans le phénomène, nous avons mesuré dans les divers cas le coefficient pH du mélange contenant les sels, l'albumine et la résorcine au moyen de l'électrode à hydrogène. (dispositif de Clark).

Solution mélangée avec :

|                      | pH   |
|----------------------|------|
| Liqueur A .....      | 7,27 |
| » diluée au 1/2..... | 6,90 |
| » » 1/4.....         | 6,90 |
| » » 1/8.....         | 6,39 |
| » » 1/16.....        | 6    |
| » » 1/32.....        | 5,6  |

INFLUENCE DE L'URÉE. — Nous avons suivi par des mesures de densité optique l'influence qu'exerce la présence d'urée sur la floculation de la sérum albumine par la résorcine.

A 5 cm<sup>3</sup> d'une solution de sérum albumine à 0 g. 5 pour 100 on ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'une solution d'urée et 10 cm<sup>3</sup> d'une solution de résorcine à 2.5 pour 100. On compare la floculation ainsi obtenue à celle qui se produit lorsqu'on mélange 5 cm<sup>3</sup> de la solution de sérum- albumine, 5 cm<sup>3</sup> d'eau et 10 cm<sup>3</sup> de la même solution de résorcine.

Le tableau XXXIX donne les densités optiques limites  $\delta$  et les temps de  $\theta$  nécessaires pour atteindre cette densité limite en fonction de la concentration  $c$  de l'urée dans le mélange total.

TABLEAU XXXIX

| Concentration en urée          | $\delta$ | $\theta$ |
|--------------------------------|----------|----------|
| —                              | —        | —        |
| 0                              | 2,34     | 40 min.  |
| 0 g. 25 p. 100 cm <sup>3</sup> | 2,30     | 40 »     |
| 1 g. 25 »                      | 2,07     | 46 »     |

La présence d'urée n'influe pas d'une manière bien nette sur la floculation de la sérum albumine par la résorcine; sous de fortes concentrations, elle entraîne une légère diminution d'opacité, ce qui semble indiquer une légère atténuation de la grosseur moyenne des particules d'albumine au cours de la floculation.

INFLUENCE DU FORMOL. — L'influence du formol (35 pour 100 en poids, Codex) sur la floculation de l'albumine par la résorcine a été suivie de la même manière que celle de l'urée. Le formol était bien entendu utilisé sous des doses beaucoup trop faibles pour déterminer à lui seul la floculation. Le tableau XL indique les densité optiques limites  $\delta$  et le temps  $\theta$  que cette opacité limite met à s'établir.

TABLEAU XL

| Concentration en formol      | $\delta$ | $\theta$ |
|------------------------------|----------|----------|
| —                            | —        | —        |
| 0                            | 2,34     | 40 min.  |
| 0 cm <sup>3</sup> 025 p. 100 | 2,33     | 37 »     |
| 0 cm <sup>3</sup> 050 p. 100 | 3,17     | 26 »     |

L'addition de formol facilite la floculation de la sérum albumine par la résorcine et favorise la formation de gros flocons.

FLOCCULATION D'UNE SOLUTION CONTENANT  
L'ENSEMBLE DES PROTEINES DU SÉRUM

L'étude a été faite sur une solution préparée à partir de l'ensemble des protéines séparées d'un sérum de bœuf normal par la méthode à l'acétone et additionnées ensuite d'eau de manière à obtenir un volume de solution égal au volume du sérum utilisé. La solution ainsi obtenue avait un pH égal à 7,2.

A la solution précédente diluée au dixième on ajoutait à volumes égaux une solution de résorcine de concentration variable. En suivant au photomètre la densité optique du mélange on constate que l'addition de résorcine détermine une opacification qui va croissant en fonction du temps pour tendre vers une certaine limite d'autant plus grande que la concentration en résorcine est plus forte, sans cependant que se produise jamais aucune sédimentation, même pour de très fortes concentrations en résorcine. Le tableau XLI donne pour quelques valeurs de la concentration  $\rho$  de la résorcine dans le mélange les variations de la densité optique  $h$  en fonction du temps  $t$ .

TABLEAU XLI

| $\rho = 5$ |      | $\rho = 3,5$ |      | $\rho = 2,5$ |      |
|------------|------|--------------|------|--------------|------|
| t          | h    | t            | h    | t            | h    |
| 9 min.     | 0,30 | 6 min.       | 0,19 | 6 min.       | 0,68 |
| 42 »       | 0,37 | 51 min.      | 0,33 | 1 h.         | 0,17 |
| 1 h.       | 0,42 | 2 h.         | 0,33 | 2 »          | 0,21 |
| 16 h. 25 » | 0,57 | 5 »          | 0,39 | 5 »          | 0,26 |
| 22 h.      | 0,75 | 8 »          | 0,42 | 8 »          | 0,29 |
| 42 h.      | 0,75 | 24 »         | 0,47 | 24 »         | 0,32 |
| 68 h.      | 0,75 | 29 »         | 0,47 | 29 »         | 0,32 |

Le coefficient pH de ces divers mélanges flocculants était voisin de 6,4.

Il nous a paru intéressant d'envisager l'influence sur le phénomène d'une diminution du coefficient pH produite par addition d'un acide fort (H Cl). Pour cela, ayant pris 5 cm<sup>3</sup> de la solution initiale de protéines nous l'avons étendue à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau contenant 1 cm<sup>3</sup>, 2 cm<sup>3</sup>, 3 cm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup> et 7 cm<sup>3</sup> d'une solution de H Cl N/100.

A 5 cm<sup>3</sup> de ces diverses solutions, on ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'une solution de résorcine à 10 pour 100 de manière à ce que la proportion de résorcine dans le mélange soit toujours 5 pour 1000. Le tableau XLII donne pour les diverses teneurs en H Cl les valeurs de la densité optique *h* en fonction du temps *t*.

TABLEAU XLII

| Cl N/5000 |          | H Cl 2 N/5000 |          | H Cl 3 N/5000 |          | H Cl 5 N/5000 |          | H Cl 7 N/5000 |          |
|-----------|----------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|
| <i>t</i>  | <i>h</i> | <i>t</i>      | <i>h</i> | <i>t</i>      | <i>h</i> | <i>t</i>      | <i>h</i> | <i>t</i>      | <i>h</i> |
| 3 min.    | 0,47     | 22 min.       | 0,77     | 5 min.        | 0,65     | 10 min.       | 1,83     | 12 min.       | 3,00     |
| 26 »      | 0,69     | 32 »          | 0,81     | 14 »          | 0,81     | 20 »          | 2,17     | 29 »          | 3,65     |
| 51 »      | 0,79     | 54 »          | 0,86     | 22 »          | 0,91     | 42 »          | 2,65     | 59 »          | 4,08     |
| 6 »       | 0,85     | 18 h.         | 1,27     | 30 »          | 0,96     | 1 h. 9 »      | 3        | 1 h. 30 »     | 4,41     |
| 24 »      | 1,18     | 26 »          | 1,27     | 3 h. 49 »     | 1,44     | 2 »           | 3,16     |               |          |
| 54 »      | 1,18     |               |          | 6 » 15 »      | 1,49     | 19 » 3 »      | 3,43     |               |          |
| 10 »      | 1,18     |               |          | 24 » 9 »      | 1,77     |               |          |               |          |

Dans le tableau XLIII nous avons relevé, pour diverses concentrations *C* en H Cl du mélange, le pH correspondant et les valeurs des densités optiques limites  $\delta$ .

TABLEAU XLIII

| C             | p H | $\delta$ |
|---------------|-----|----------|
| —             | —   | —        |
| 0             | 6,4 | 0,75     |
| H Cl N/5000   | 6,1 | 1,18     |
| H Cl 2 N/5000 | 6,1 | 1,27     |
| H Cl 3 N/5000 | 6   | 1,77     |
| H Cl 5 N/5000 | 5,9 | 3,43     |
| H Cl 7 N/5000 | 5,8 | 4,41     |

Comme on le voit la présence d'acide chlorhydrique favorise beaucoup l'opacification produite par la résorcine ; cependant dans les limites de concentration en H Cl utilisées nous n'avons jamais obtenu de sédimentation, même au bout de 24 h.

Nous nous sommes limité à des concentrations en H Cl très faibles, insuffisantes pour produire aucune modification apparente de la solution protéique en l'absence de résorcine, de manière à mettre en évidence l'influence d'une faible variation de pH sur les conditions d'équilibre de la solution en présence de résorcine. Pour des concentrations beaucoup plus fortes en H Cl, de l'ordre de N/100, les protéines flocculent même en l'absence de résorcine.

FLOCCULATION DE LA GLOBULINE. — La solution de globuline a été préparée en ajoutant à 0 g. 5 du produit une solution de Na OH N/10 de manière que le volume total soit de 100 cm<sup>3</sup>, et faisant dialyser la solution pendant 18 jours jusqu'à ce que l'eau en contact avec le dialyseur n'ait plus de réaction basique. Après dialyse, le volume a été complété à 100 cm<sup>3</sup> de manière à réaliser une concentration de 0,5 pour 100.

L'addition de résorcine dans les mêmes conditions que pour l'albumine (mélanges à volumes égaux de la solution de globuline à la solution de résorcine) n'a donné aucune précipitation ni aucun trouble jusqu'à des concentrations de résorcine dans le mélange atteignant 5 pour 100.

L'addition de quelques gouttes (3, 5 ou 7) de H Cl N/100 au mélange pour lequel la concentration  $\rho$  en résorcine égale 5 pour 100 entraîne une précipitation partielle de globuline, le liquide surnageant restant trouble.

FLOCCULATION DE LA MYXOPROTEINE. — La solution a été préparée en mettant 0 g. 5 de myxoprotéine en contact avec une solution de chlorure de sodium à 8 g. 5 par litre de manière à fournir un volume de 100 cm<sup>3</sup>.

Nous avons étudié la floculation de cette solution en la mélangeant à volumes égaux avec des solutions de résorcine de diverses concentrations. Pour  $\rho = 5$ ,  $\rho = 4,5$ ,  $\rho = 3,5$ ,  $\rho = 2,5$ ,  $\rho = 2$ , la floculation est instantanée, il est impossible de faire aucune mesure d'opacité sur le mélange ; pour  $\rho = 1$ , on n'observe aucune floculation, sauf un léger trouble donnant une densité optique égale à 0,06.

Nous avons comparé l'indice  $n_x$  d'un mélange à volumes égaux d'une solution de résorcine de concentration  $2\rho$  et d'une solution de Na Cl à 8 g 5 pour 1.000 à l'indice  $n_x$  du mélange à volumes égaux d'une solution de résorcine de concentration  $2\rho$  avec la solution de myxoprotéine ; dans les deux cuves on réalise ainsi la même concentration  $\rho$  en résorcine et la même concentration en

chlorure de sodium (4 g. 25 pour 1.000). Le tableau XLIV donne pour diverses valeurs de  $\rho$  la différence  $\Delta = n_2 - n_1$  des deux indices.

TABLEAU XLIV

| $\rho$ | $\Delta$      |                |
|--------|---------------|----------------|
|        | Echantillon I | Echantillon II |
| 0      | 200           | 198            |
| 1      | 200           | 198            |
| 2      | 60            | 58             |
| 2,5    | 40            | 43             |
| 3,5    | 30            | 31             |
| 4,5    | 10            | 11             |
| 5      | 10            | 11             |

Contrairement à ce qu'on observe avec la sérum albumine, l'indice de la solution de myxoprotéine après floculation reste toujours supérieur à celui de la solution témoin, cet écart pouvant tenir soit à une trace de myxoprotéine non entraînée par la floculation, soit à une légère impureté de la myxoprotéine non précipitable par la résorcine (par exemple à un très faible pourcentage de globuline). Dans l'ensemble la floculation d'une solution aqueuse de myxoprotéine en présence de chlorure de sodium et celle d'une solution de sérum albumine paraissent attribuables à des mécanismes analogues. Il semble bien que la myxoprotéine donne avec la résorcine soit une combinaison stœchiométrique, soit un complexe d'adsorption qui peut se redissoudre dans la solution de chlorure de sodium. Les expériences ont porté sur deux échantillons différents constitu-

ant une première fraction de la myxoprotéine de bœuf, le tableau XLIV montre que la floculation par la résorcine étudiée au moyen de l'interféromètre éprouve exactement les mêmes variations pour les deux échantillons, ce qui semble indiquer que conformément aux recherches d'ordre chimique de M. Piettre, la myxoprotéine constitue bien un produit défini.

### CONCLUSION

Il résulte des recherches rapportées dans ce chapitre que la sérum albumine et la myxoprotéine sont susceptibles de fournir avec la résorcine une combinaison stœchiométrique insoluble ou un complexe d'adsorption dont l'insolubilité dans l'eau va en croissant avec la teneur en résorcine. Pour une même concentration en résorcine et en protéine, la floculation est atténuée par la présence de Na Cl et des divers sels que renferment normalement les sérums, accélérée par une diminution du coefficient  $pH$ , à peu près insensible à la présence d'urée. Les variations observées dans la floculation des divers sérums pathologiques sous l'influence de la résorcine peuvent donc traduire des modifications extrêmement complexes des sérums tenant soit à une variation de la concentration des diverses protéines, soit plus vraisemblablement à des différences dans les concentrations salines.



## RESUME ET CONCLUSIONS

1° Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'appliquer à l'étude des solutions de divers colloïdes hydrophiles :

a) Une méthode permettant de suivre l'évolution d'une solution colloïdale par des mesures conjuguées de la densité optique  $h$  pour une radiation déterminée et de la viscosité relative  $\eta/\eta_0$  par rapport au solvant, à partir desquelles on peut calculer le coefficient  $\omega = 1/h \log \eta/\eta_0$  lié au nombre des particules fournies dans la solution par un gramme du colloïde.

b) Une méthode permettant d'obtenir des renseignements sur les particules que renferme une solution colloïdale à partir de mesures d'adsorption par un adsorbant déterminé, par exemple du charbon en poudre, l'adsorption étant suivie par des déterminations de tension superficielle.

Après avoir exposé les principes de ces deux groupes de méthodes et décrit brièvement les techniques mises en œuvre pour les appliquer, nous avons abordé l'exposé des recherches expérimentales que nous avons effectuées sur les solutions colloïdales de gomme arabique et sur celles d'un certain nombre de protéines.

2° Nous avons étudié les transformations d'ordre physico-chimique qu'éprouvent les solutions de

gomme arabique sous l'influence de la dilution, du chauffage, du temps, de l'addition d'alcool et de quelques électrolytes.

Lorsqu'on dilue une solution de gomme arabique, on constate tout d'abord que la loi de Beer est grossièrement inexacte, le produit  $lh$  du degré de dilution  $l$  par la densité optique  $h$  allant nettement en augmentant avec la dilution. Des mesures simultanées de la viscosité relative et de la densité optique, il semble légitime de conclure qu'au cours de la dilution d'une solution de gomme arabique le nombre des particules qu'elle contient, de même que la grosseur moyenne de ces particules, vont en augmentant, ce qui pourrait s'interpréter par une dislocation et une hydratation croissantes des particules.

Les solutions de gomme arabique éprouvent en fonction du temps une évolution très nette, d'autant plus rapide que la température est plus élevée, se traduisant par une légère diminution de viscosité, une augmentation souvent importante de la densité optique et une diminution du coefficient  $\omega$  ; ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que les particules en suspension s'agglomèrent progressivement, ce qui entraîne une diminution de leur nombre et un accroissement du volume de chacune d'elles, en même temps que diminue légèrement le volume total qu'elles occupent. Ces résultats montrent nettement qu'en solution la gomme arabique ne saurait être considérée comme un colloïde moléculaire, c'est-à-dire formé de molécules stables ; ils s'accordent beaucoup mieux avec l'hypothèse d'un état micellaire de la gomme dans les solutions aqueuses.

Par addition progressive d'alcool à la solution de gomme arabique, on constate que la viscosité  $\eta/\eta^0$ , rapportée à celle du milieu solvant, diminue d'abord assez lentement, puis de plus en plus vite à partir d'une certaine concentration d'alcool, et que la densité optique  $h$  d'abord invariable augmente rapidement à partir de la même concentration d'alcool ; ces résultats fournissent quelques indications intéressantes sur la constitution des particules de gomme arabique à partir des conceptions de Kruyt.

Nous avons retrouvé, concernant l'influence des électrolytes sur la viscosité des solutions de gomme arabique, les résultats antérieurement obtenus par Kruyt et ses collaborateurs ; mais nous avons constaté en outre que l'addition d'un électrolyte entraîne un accroissement faible quoique très net de la densité optique sensiblement proportionnel à la concentration. Ces résultats semblent indiquer que le nombre des particules contenues dans l'unité de volume de la solution va en diminuant.

3° Dans la troisième partie de notre Travail, nous avons étudié un certain nombre de protéines de provenances variées, extraites de divers liquides biologiques par la méthode basée sur l'emploi de l'acétone à froid mise au point par M. Pieltre.

Les protéines étant des substances fortement tensio-actives, nous avons pu suivre, de manière très précise par des mesures de tension superficielle, l'adsorption qu'exerce sur ces protéines en solution une variété bien déterminée de charbon pulvérent exempt de cendres. Les expériences ont porté sur la sérum albumine, la lactalbumine, la myo-albumine, l'albumine de cellules hépatiques, la myxo-

protéine, l'ovalbumine, la ricine, ainsi que diverses protéines extraites de sécrétions mammaires de vaches laitières avant la parturition et après arrêt de la lactation.

Nous avons entrepris l'étude comparée de divers liquides épanchés d'origine pathologique et des sérums sanguins des mêmes sujets, par des mesures simultanées de viscosité et d'absorption lumineuse, en vue surtout de préciser l'influence que le chauffage exerce sur ces liquides. La discussion des résultats obtenus nous a conduit à penser que les différences entre les propriétés physico-chimiques des liquides épanchés (transsudats ou exsudats) et celles des sérums correspondants pourraient tenir, non à des différences dans la structure des diverses protéines qu'ils renferment, mais plutôt à des différences dans les proportions relatives suivant lesquelles elles interviennent et dans la composition saline des milieux aqueux où elles sont en suspension.

Ces vues ont trouvé une confirmation dans les mesures comparatives que nous avons faites en utilisant l'adsorption par le charbon sur les protéines extraites de divers liquides épanchés d'origine pathologique et sur celle provenant du sérum de sujets normaux. Aux erreurs d'expériences près, dues principalement aux traces d'impuretés lipodiques bien difficiles à éliminer des protéines extraites des liquides épanchés dont on ne dispose généralement que de faibles quantités, l'albumine et la myxoprotéine extraites d'un sérum normal et de divers liquides épanchés, se comportent de manière identique.

Nous avons pu étudier les transformations qu'é-

prouve par chauffage à diverses températures le sérum de cheval normal en suivant par des mesures de tension superficielle l'adsorption qu'exerce le charbon en poudre sur les protéines qu'il renferme. Les résultats obtenus s'interprètent en admettant que les particules sériques grossissent régulièrement à mesure que croissent la durée et la température de chauffage ; ils établissent en outre que l'adsorption des protéines sériques par le charbon n'éprouve aucune discontinuité lorsqu'on chauffe le sérum progressivement pendant des temps prolongés à des températures comprises entre 55° et 62°, et en particulier n'éprouve aucune variation brusque à la température pour laquelle on admet que se détruit le complément.

Nous avons enfin entrepris l'étude systématique de la floculation des solutions de sérum-albumine et de myxoprotéine par la résorcine, d'une part en suivant en fonction du temps les variations de la densité optique des mélanges, et d'autre part, en déterminant au moyen d'un réfractomètre interférentiel la diminution d'indice subie par le mélange floculant lorsque la sédimentation est terminée. L'albumine était prise en solution aqueuse et la myxoprotéine était dissoute dans la solution physiologique. Tout se passe comme si l'albumine et la myxoprotéine fixaient la résorcine, soit pour donner une combinaison stoechiométrique insoluble, soit pour former un complexe d'adsorption dont la solubilité dans l'eau ou dans la solution physiologique irait en diminuant de plus en plus à mesure qu'augmente la quantité de résorcine fixée

et deviendrait nulle quand la saturation en résorcine serait atteinte (1).

*Le Président de Thèse :*

PASTUREAU.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 3 juillet 1936.

*Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,*

PASTUREAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 3 juillet 1936.

*Le Recteur de l'Académie,  
Président du Conseil de l'Université,*

BRUNTZ.

---

(1) Depuis la rédaction de ce travail, M. le Professeur Charles ACHARD a publié sous le titre : « Les protéines de l'organisme. Intérêt médical de leurs propriétés physicochimiques » (*Biologie Médicale* t. XXVI, N° 4, 1936), une très importante étude dont nous regrettons de n'avoir pu utiliser les conclusions qui eussent complété et éclairé sur bien des points celles que nous avons nous-mêmes développées.

## TABLE DES MATIERES

---

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| <b>Introduction</b> ..... | <b>1</b> |
|---------------------------|----------|

### PREMIERE PARTIE

**Principe de quelques méthodes physico-chimiques  
susceptibles d'être utilisées  
pour l'étude de colloïdes hydrophiles**

|                                                                                                                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre I.</b> — Méthodes permettant de suivre l'évolution<br>d'une solution colloïdale par des mesures de viscosité<br>et d'absorption lumineuse ..... | <b>5</b>  |
| <b>Chapitre II.</b> — Méthode permettant de suivre l'évolution<br>d'une solution colloïdale par des mesures d'adsorp-<br>tion .....                         | <b>19</b> |

### DEUXIEME PARTIE

**Etude des solutions de gomme arabique.**

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre I.</b> — Influence de la dilution .....                                              | <b>31</b> |
| <b>Chapitre II.</b> — Evolution d'une solution de gomme ara-<br>bique en fonction du temps ..... | <b>35</b> |
| <b>Chapitre III.</b> — Influence de l'alcool .....                                               | <b>47</b> |
| <b>Chapitre IV.</b> — Influence des électrolytes ..                                              | <b>55</b> |

## TROISIEME PARTIE

### Etude des solutions de quelques protéines.

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Chapitre I.</b> — Introduction .....                                                                                            | 61  |
| <b>Chapitre II.</b> — Etude des protéines d'après leur adsorption par le charbon en solution aqueuse .....                         | 69  |
| <b>Chapitre III.</b> — Etude physicochimique de divers liquides épanchés d'origine pathologique et des sérums correspondants ..... | 87  |
| <b>Chapitre IV.</b> — Etude de protéines extraites de quelques liquides épanchées .....                                            | 103 |
| <b>Chapitre V.</b> — Etude des transformations éprouvées par le sérum au cours du chauffage .....                                  | 107 |
| <b>Chapitre VI.</b> — Flocculation des solutions de quelques protéines sériques par la résorcine .....                             | 115 |
| <b>Résumé et Conclusions</b> .....                                                                                                 | 149 |





Imprimerie GEORGES SUBERVIE  
21, Rue de l'Embergue, 21  
RODEZ





